

MICHIGAN
MAR 20 1961
LIBRARY

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien,
M. Planck, E. Grüneisen, F. Möglich

Der ganzen Reihe 462. Band

Kuratorium:

W. GENTNER, W. GERLACH, F. HUND, B. KOCKEL,
W. MEISSNER, W. PAUL, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, W. WEIZEL

Herausgegeben von

H. KOPFERMANN
Heidelberg

G. RICHTER
Berlin



JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionsschluß am 30. Januar 1961

Inhalt

M. Balarin, Rossendorf (Bez. Dresden): Elektronenenergieniveaus in Kristallen. II. Reihen homologer Aktivatoren	113
J. Mertsching, Berlin: Der Einfluß von Oberflächen auf die elektrische Leitfähigkeit fester Körper bei höheren Temperaturen	123
G. Simon, Gießen: Der Einfluß von Blochwandverschiebungen auf die Dämpfung von Ultraschallwellen in ferromagnetischen Metallen	140
W. Jellinghaus und M. P. de Andrés, Düsseldorf: Hall-Effekt und Widerstand in der Eisen-Kobalt-Reihe. Mit 6 Abbildungen	149
R. Arndt, Greifswald: Zum Umschlag Glimmentladung-Bogen an leicht verdampfenden Kathoden. Mit 16 Abbildungen	159
A. Scholz, Berlin: Absorption und Photochemie von AgCl-Kristallen mit zweiwertigen Kationen- und Anionenzusätzen. Mit 10 Abbildungen	179
W. Jellinghaus und M. P. de Andrés, Düsseldorf: Einfluß der Nachbarelemente des Eisen auf den Hall-Effekt eisenreicher Mischkristalle. Mit 6 Abbildungen	189
K. Friedrich, Leipzig: Ausleuchtung von Kristallphosphoren mit Ultraschall nach Vorbestrahlung mit UV-Licht und β -Strahlen. Mit 14 Abbildungen	201
F. Eckart und G. Jungk, Berlin: Hall-Effekt und Leitfähigkeit von Germanium-Aufdampfschichten. Mit 6 Abbildungen	210
F. Pliquett, Leipzig: Messungen langzeitlicher magnetischer Nachwirkungen der Remanenz an Ferriten. Mit 3 Abbildungen	216
S. P. Khare and Y. P. Varshni, Allahabad (India): Modified Flammersfeld Range Energy Relation for Electrons. With 1 Figure	220
H. Bucka und H.-J. Schüssler, Heidelberg: Ein Doppelresonanzexperiment am 6^3P_1 -Term der geraden Bariumisotope im Barium I-Spektrum. Mit 4 Abbildungen	225

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Einsendung der Manuskripte erbeten an:

Prof. Dr. H. Kopfermann, Heidelberg, Albert-Ueberle-Straße 7,
Prof. Dr. G. Richter, Zeuthen-Miersdorf, Platanenallee 6.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die *Zeichnungen* sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den *Zitaten* wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Die Zeitschrift erscheint in Bänden mit 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden. Die Lieferung erfolgt durch den Sortimentsbuchhandel, in Ausnahmefällen unmittelbar vom Verlag. Der Bezugspreis beträgt je Band DM 34.— zuzüglich Postgebühren (U. S. \$ 8.57 einschließlich Porto).

Die Lieferung erfolgt bis zur Abbestellung, die nur für das Ende eines Bandes ausgesprochen werden kann.

ANNALEN DER PHYSIK

7. FOLGE * BAND 7, HEFT 3-4 * 1961

Elektronenenergieniveaus in Kristallen. II

Reihen homologer Aktivatoren

Von M. Balarin¹⁾

Inhaltsübersicht

Die in einer vorhergehenden Arbeit²⁾ mit Hilfe des Zentralionenmodells für Tl^+ als Aktivator in Alkalihalogeniden gewonnenen Ergebnisse werden dahingehend verallgemeinert, daß Regeln für das Verhalten ähnlicher Aktivatoren, sog. Isoelektronen-, sowie Isokernaktivatoren, angegeben werden.

Einleitung

Die Tatsache, daß die Eigenschaft aktivierter Kristallphosphore ein charakteristisches optisches Verhalten zu zeigen nicht nur für wenige ausgewählte Systeme typisch ist, wurde bisher offensichtlich viel zu wenig zum Auffinden gesetzmäßiger Beziehungen zwischen den verschiedensten bereits untersuchten Systemen benutzt. Fest steht, daß fast alle Elemente des periodischen Systems als Aktivatoren wirken können in jeweils bestimmten Grundgittern, vielfach sind sie auch in mehreren unterschiedlichen Ionisationsgraden wirksam.

Von seiten der Theorie der Vielelektronensysteme ist es sinnvoll, nach dem Verhalten und vor allem nach den qualitativen und quantitativen Unterschieden von Systemen ähnlicher Konfiguration zu fragen. Nachdem jetzt für den konkreten Fall der Tl^+ -Aktivierung vieles über die Art, Lage und Form der Absorptions- und der Emissionsspektren verstanden wird, insbesondere der Einfluß des Grundkristallfeldes, der auch quantitativ recht gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt, wird man natürlich zuerst versuchen, solch ähnliche Aktivatoren zu behandeln, wie Pb^{++} , das die gleiche Elektronenkonfiguration besitzt, aber eine höhere Kernladung, und Tl^0 , das gegenüber Tl^+ nur ein zusätzliches Elektron aufgenommen hat. Dieser Versuch soll in der vorliegenden Arbeit unternommen werden, wobei allerdings die Schlußweise allgemeiner gehalten wird, so daß sie auch für weitere Systeme Gültigkeit hat.

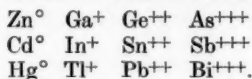
Von der experimentellen Seite aus wurde vor allem von Luschtschik³⁾ auf das Vorhandensein von bestimmten Regelmäßigkeiten in den Spektren

¹⁾ Jetzt Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Werkstoffe und Festkörper, Rossendorf über Dresden-Weißer Hirsch, Postfach 19.

²⁾ M. Balarin, Ann. Physik (7) **6**, 120 (1960). Diese Arbeit wird im folgenden als I. zitiert.

³⁾ Tsch. B. Luschtschik, Trudi JFAAN ESSR (Arbeiten des Instituts für Physik und Astronomie der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR) **6**, 5 (1957).

der aktivierten Alkalihalogenide hingewiesen. Ein systematischer Vergleich verschiedener Grundkristalle ist sehr zweckmäßig. Und ohne den Vergleich mit den Spektren der entsprechenden freien Ionen ist die Identifizierung der einzelnen Banden praktisch nicht durchführbar. Es soll nur darauf hingewiesen werden, daß auch noch andere Größen, wie Lebensdauer der angeregten Zustände, Polarisiertheit der Strahlung u. a., mit zur Eindeutigkeit der Identifizierung beitragen können. Luschtschik hat vorgeschlagen, verschiedene homologe Aktivatoren nach ihren Elektronenkonfigurationen in 8 Gruppen zu ordnen, wobei ein großer Teil der eingeordneten Aktivatoren noch nicht genügend untersucht, teilweise die Kristallphosphore noch gar nicht synthetisiert worden sind. Da wir von Tl^+ ausgehen, werden wir uns dort, wo Beispiele zur Illustration notwendig sind, fast ausschließlich mit seiner ersten Gruppe beschäftigen. Die Ergebnisse gelten analog auch für die anderen Gruppen, da innerhalb jeder der Gruppen gleiche Ordnungsprinzipien bestehen. Diese erste Gruppe enthält folgende „quecksilberähnliche“ Elemente:



Ihre Elektronenkonfiguration ist $1s^2 \dots np^6 nd^{10} (n+1)s^2$.

Ehe wir jedoch zu den einzelnen Gesetzmäßigkeiten übergehen können, müssen erst noch einige grundsätzliche Bemerkungen über die Wechselwirkung des Aktivators mit seiner Umgebung gemacht werden.

1. Statische Wechselwirkung des Aktivators mit dem umgebenden Kristallgitter

Nimmt man an, daß der Aktivator ein Grundkristallkation auf einem normalen Gitterplatz ersetzt, so ist abzuschätzen, welche Veränderungen dadurch in der Umgebung hervorgerufen werden. Diese Beeinflussung kann von den Größen abhängen, in denen sich der Aktivator vom Grundkation unterscheidet, z. B. Masse, Kernladung, Ionisationsgrad, Elektronendichteverteilung, Ionenradius und Polarisierbarkeit, um nur einige zu nennen. Betrachten wir zuerst einen Aktivator mit gleichem Ionisationsgrad wie das Kation, dann sollten wir uns in der Hauptsache auf unterschiedliche Nahwirkungskräfte beschränken können, die eine statische Verrückung der Nachbarionen erzwingen können. Nimmt man weiter an, daß die unterschiedliche Elektronendichteverteilung eine besonders wichtige Rolle spielt, und betrachtet man die in I. 2 angegebenen Verhältnisse, für die Wechselwirkung des nichtpunktförmigen Anteils der elektrostatischen Ladung mit dem Aktivator, gleichzeitig als ein Maß für die von seiten des Aktivators auf die benachbarten Ionen ausgeübte zusätzliche Wirkung, so erkennt man, daß diese sehr schnell abnimmt. Das würde bedeuten, daß die Amplitude der statischen Verrückung schnell mit der Entfernung vom Aktivator abklingt. Diese Verrückung wird sich außerdem für den Grundzustand und die angeregten Zustände des Aktivators etwas unterscheiden, da in diesen Fällen die Elektronenverteilung unterschiedlich ist.

Für eine Rechnung ist es zweckmäßig, zuerst die Anregung der Elektronenniveaus des Aktivators durch ein noch undeformiertes Kristallfeld zu betrachten, was wir als Primäreffekt ansprechen wollen, um dann die durch den Ak-

tivator bedingten Deformationen und deren Einfluß als Sekundäreffekt zu berücksichtigen. Normalerweise würden viele der Aktivatoren mit den Halogenionen in einer anderen Gitterstruktur auskristallisieren, z. B. TiCl_3 in CsCl -Struktur, in einem Kristallphosphor jedoch wird die Gitterstruktur durch die bestehende Fernordnung des Grundkristalls bestimmt. In der unmittelbaren Umgebung des Aktivators wird dabei, eine geringe lokale Aktivatorkonzentration vorausgesetzt, die Kristallsymmetrie auch im kleinen nicht geändert werden. Gestört wird lediglich die Periodizität des Gitters. Das kann sich so auswirken, daß die nächsten Nachbarn des Aktivators zusätzlich lokale Schwingungen ausführen, die von den Grundgitterschwingungen zu unterscheiden sind. Wegen der unterschiedlichen Nachbarschaftsbedingungen für die Ionen können solche lokalen Schwingungen nicht vollkommen symmetrisch um die Ruhelage ausgeführt werden. Im Ergebnis müßten die experimentell beobachtbaren Übergangsbanden etwas von der Form einer Glockenkurve abweichen, wenn man sie über den Energieabständen aufträgt. Gerade diese Abweichung könnte für die Theorie Bedeutung erlangen, aber bisher wurde sie insbesondere in Modellen, die von linearen Oszillatoren ausgingen, übergegangen. Außerdem müßte an diesen Kurven die Temperaturabhängigkeit der Spektren überprüft werden. Zu den Sekundäreffekten ist ferner eine geringe Polarisation der nächsten Nachbarn zu zählen. Insgesamt ist also für viele Eigenschaften die Wechselwirkung zwischen dem Aktivator und den nächsten Nachbarionen entscheidend und daher ist die vielfach vorgetragene Vorstellung eines molekulartigen Lumineszenzzentrums durchaus vertretbar.

Bereits bei den freien Ionen wird beim Übergang zu schweren Elementen die Kopplung der Elektronen eines Ions untereinander in Richtung einer (j, j)-Kopplung verschoben. Wie die noch weiter verstärkte Multiplettaufspaltung in Aktivatorzentren, vor allem die relativ starke Aufspaltung des Triplets, zeigt, unterstützt das Gitterfeld diese Veränderung der Kopplung noch.

Eine Einschränkung der Wirksamkeit der Auswahlregeln führt zur Veränderung der Lebensdauer der einzelnen angeregten Zustände und damit zu verändertem An- und Abklingen der einzelnen Banden.

Alles bisher Gesagte bezieht sich nicht auf eine unter bestimmten Verhältnissen bevorzugte Abscheidung der Fremdatome an Oberflächen und Dislokationen. Es bestehen dort jeweils andere Zusammenhänge zwischen Aktivator und Gitter wegen einer geringeren Zahl von Nachbarn, die einseitig angelagert sind. Da aber oft auch polykristalline Pulver untersucht werden, ist es wichtig zu entscheiden, daß wegen der besonderen Bedeutung der Nahordnung für die optischen Niveaus diese Pulverphosphore den isomorphen Einlagerungsphosphoren ähnlicher sind als den Adsorptionsleuchtzentren. Die manchmal vertretene Auffassung, daß der Aktivator eine Assoziation mit anderen nulldimensionalen Störstellen eingeht, sollte sich an der Aufspaltung der Banden von Kristallphosphoren auf Mischkristallbasis prüfen lassen³⁾.

2. Vergleich der optischen Übergänge verschiedener Aktivatoren

Wenn andere Aktivatoren genauso eingelagert werden wie Ti^3 , so kann man für diese auf gleiche Art die Beeinflussung der Energieeigenwerte erfassen,

³⁾ M. Balarin, Arbeitstagung Physik und Chemie der Kristallphosphore, Greifswald 1959.

und für die Verschiebung der Niveaudifferenzen kann man einen entsprechenden Ausdruck verwenden (siehe I, Formel (10)). Für die Festkörperphysik ist dabei besonders wichtig, auf die energetische Lage der einzelnen Niveaus zu schließen, was aus der Lage der beobachtbaren Intensitätsmaxima noch nicht eindeutig möglich ist. Den Optiker andererseits interessiert der spektrale Verlauf der Banden. Dieser wiederum kann von der Festkörperphysik erst in weiterer Näherung bestimmt werden, wenn es um die Art der Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen sowie der räumlichen Verschiebung der Gleichgewichtslagen infolge Fremdatomeinbau und Anregung geht.

Für die einzelnen Übergänge wollen wir folgenden Ausdruck betrachten:

$$B_{ij}(H, M; A) = E_{ij}^0 - E_{ij} \quad (1)$$

H , M und A stehen dabei wie in I. an Stelle der die Halogen- und Alkalitionen sowie den Aktivator charakterisierenden Parameter.

$$E_{ij}^0 = E_j^0 - E_i^0 > 0 \quad (2)$$

— ist die Übergangsenergie im freien Aktivatorion für den Übergang aus dem Grundzustand mit dem Index i in den angeregten Zustand mit dem Index j .

$$E_j^0, E_i^0 > 0 \text{ — sind die Eigenwerte.}$$

Hierbei gilt

$$E_{ij}^0 = E_{ji}^0. \quad (3)$$

E_{ij} — entsprechende Übergangsenergie im gebundenen Aktivator usw.

Im gebundenen Aktivator allerdings ist

$$E_{ij} \neq E_{ji}. \quad (4)$$

In die Verschiebungsgröße (1) gehen die Radialteile der dazugehörigen Eigenfunktionen des Aktivators f_i, f_j ein. Wir erhalten für die Verschiebungsgröße $B_{ij}(H, M; A)$ einen genäherten Ausdruck, in dem wir nur die elektrostatische Wechselwirkung mit den ersten Nachbarn explizit angeben wollen:

$$B_{ij}(H, M; A)$$

$$= 3 \int_0^\infty \left[\frac{N}{ra} (e^{-r|r-a|} - e^{-r|r+a|}) + \frac{L}{\lambda a} (e^{-\lambda|r-a|} - e^{-\lambda|r+a|}) \right] \frac{f_j^2 - f_i^2}{r} dr \\ + 6 \int_a^\infty \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r} \right) f_j^2 - f_i^2 dr + \dots \quad (5)$$

Gerade weil die eingehenden Eigenfunktionen für fast alle in Frage kommenden Aktivatoren, im Gegensatz zu Tl^+ , heute noch nicht bekannt sind⁵⁾, besitzen einige qualitative Ergebnisse besondere Bedeutung. Aus (5) ist zu ersehen, daß es wegen des feldabhängigen Faktors auf das Verhalten der Dichtedifferenz des optischen Elektrons im Gebiet um $r = a$ ankommt, wo diese

⁵⁾ Wie schwierig es ist, zu brauchbaren Eigenfunktionen zu kommen, zeigt die erstmalige Berechnung von Blei (J. F. Hart, B. H. Worsley), Can. J. Phys. **37**, 983 (1959), die aus besonderem Interesse an spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt wurde. Die dort erhaltenen Funktionen könnten aber für unsere Aufgabe lediglich als nicht besonders gute Ausgangsfunktionen für ein System von Hartree-Fock-Gleichungen dienen. Es müßte berücksichtigt werden, daß in der zitierten Arbeit nur der Grundzustand von Pb^{+++} und zudem für das freie Ion berechnet wurde.

Dichtedifferenz schon nicht mehr oszilliert. An allgemeinen Schlußfolgerungen bietet sich daher an:

1. Für alle Aktivatoren führt die Einwirkung des Kristallfeldes zu einer Verschiebung aller Übergänge nach längeren Wellenlängen, da im entscheidenden Gebiet um $r = a$ jeweils $f_j^2 > f_i^2$ ist und damit $B > 0$.

2. Bekanntlich verschwimmt die Dichteverteilung für höher angeregte Zustände weiter, bis bei der Bindungsfestigkeit Null Ionisation eintritt. Es ist daher zu erwarten, daß gerade um $r = a$ die Elektronendichte mit dem Anregungszustand monoton steigt und damit B für den Übergang in ein höher angeregtes Niveau größer ist als für den Übergang in ein niedriger angeregtes Niveau.

3. Die Emission erfolgt in jedem Fall in einem langwelligeren Bereich als die Absorption, da nach der Anregung die Potentialspitze in ein Gebiet mit höherer Dichtedifferenz verschoben wird; a nimmt ab.

4. Die in I., 3, angegebene Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Grundkristalls, dem Primäreffekt, Anwachsen der Verschiebungsgröße in der Anionenfolge $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{J}^-$, unbedeutende Beeinflussung durch die Kationen u. a. muß bei anderen Aktivatoren ebenfalls vorhanden sein.

5. Beim Vergleich von Aktivatoren A_i^k mit gleicher Elektronenkonfiguration k und unterschiedlicher Kernladung l ergibt sich, daß in einer Reihe $A_{n+1}^n \rightarrow A_{n+2}^n \rightarrow A_{n+3}^n$ (z. B. $\text{Ti}^+ \rightarrow \text{Pb}^{++} \rightarrow \text{Bi}^{+++}$) mit einer Abnahme der Aktivatorkonstanten a zu rechnen ist, da der Ionenradius wegen größerer Bindungsfestigkeit abnimmt und außerdem auf die negativen Nachbarionen eine zusätzliche Anziehungskraft wirkt. Folglich nimmt die Verschiebungsgröße in einer solchen Reihe von Isoelektronenaktivatoren zu. Für jede Elektronenzahl k ist jeweils nur eine endliche Zahl von Elementen mit l stabil, da sonst der Ionisationsgrad zu hoch wird. So sind z. B. bereits für Bi^{+++} -aktivierte Alkalihalogenide dem Verfasser keine Angaben bekannt, während es kein Problem ist, Bi^{+++} -aktivierte Erdalkali-Chalkogenide herzustellen. In diesen hat der Aktivator wieder nur eine überschüssige Kernladung gegenüber dem Grundkation.

6. Unter bestimmten Bedingungen kann ein Aktivatorion noch ein Elektron fangen. Wir haben es dann also zu tun mit einer Veränderung des Zentrums von der Art $A_m^{m-1} \rightarrow A_m^m$ (z. B. $\text{Ti}^+ \rightarrow \text{Ti}^0$) bzw. $A_m^{m-2} \rightarrow A_m^{m-1}$ (z. B. $\text{Pb}^{++} \rightarrow \text{Pb}^+$) usw. Solche Aktivatorenpaare werden wir Isokernaktivatoren nennen. Im Gegensatz zu einer Reihe von Isoelektronenaktivatoren führt die angegebene Veränderung bei Isokernaktivatoren zu einer Vergrößerung der Aktivatorkonstanten a und damit zur Verringerung der Verschiebungsgröße⁶⁾. Auch für derartige Veränderungen gibt es jeweils nur wenige Möglichkeiten, da um optische Absorptions- und Emissionsuntersuchungen durchführen zu können, diese Zentren auch nach dem zusätzlichen Elektroneneinfang noch lokalisierte angeregte Zustände aufweisen müssen. Aus diesem Grunde aber wird offenbar die Existenz schwerer negativer Aktivatoren unmöglich, für die von Luschtschik³⁾ eine Verschiebung der Spektren nach kürzeren Wellenlängen angenommen wurde. Gleichzeitig

⁶⁾ Die Veränderung der Verschiebungsgröße bezieht sich bei solchen Isokernaktivatoren jeweils auf die an und für sich unterschiedlichen Elektronenübergänge des entsprechenden Ionisationsgrades im freien Ion.

zeigt sich hier, daß die Einlagerung nicht unbedingt als Kation erfolgen muß, sondern auch als neutrales Atom möglich ist, was in der Regel für Grundgitterionen nicht zu neuen anregungsfähigen Zentren führt. Eine andere Möglichkeit der Bildung von Isokernaktivatoren ist durch weitere Ionisation des Aktivatorions gegeben, d. h., eine Veränderung, die der vorher beschriebenen entgegengesetzt ist. Folglich müßte auch die Verschiebungsgröße zunehmen. Eine solche Ionisation wurde z. B. gerade erst durch Untersuchung der paramagnetischen Absorption am System SrS (Eu, Sm) nachgewiesen⁷⁾.

7. Für einen qualitativen Vergleich von Aktivatoren aus ein und derselben Gruppe des periodischen Systems muß als erschwerend festgestellt werden, daß sich diese jeweils sehr stark unterscheiden. Bei Kenntnis der Wellenfunktionen könnte die Frage der Erhaltung des sog. „anormalen“ Verhaltens, das bei den freien Ionen beobachtet wird und das durch die Auffüllung der inneren 4f-Schale erklärt wird, geprüft werden. Gerade diese Stelle ist vielleicht geeignet, zu unterstreichen, daß die Kristallphosphoreszenz wenig mit chemischen Eigenschaften gemein hat.

Übergangsenergien E_{ij} und Verschiebungsgrößen für die Absorption $B_{ij}(H, K^+; A)$ „quecksilberähnlicher“ Aktivatoren (experimentelle Daten)

A	E_{ij}^0 (eV)	$^1S_0 - ^3P_1$				
		B (eV)			$\frac{B(\text{Br}^-)}{B(\text{Cl}^-)}$	$\frac{B(\text{J}^-)}{B(\text{Cl}^-)}$
		in KCl	in KBr	in KJ		
Ga ⁺	5,92	1,09				
Ge ⁺⁺	7,7	2,38				
As ⁺⁺⁺	9,5					
In ⁺	5,36	0,98		1,40		1,43
Sn ⁺⁺	6,85	2,41	2,80	3,30	1,16	1,37
Sb ⁺⁺⁺	8,3					
Tl ⁺	6,49	1,49	1,75	2,18	1,19	1,46
Pb ⁺⁺	7,96	3,42	3,86	4,46	1,13	1,31
Bi ⁺⁺⁺	9,2					

A	E_{ij}^0 (eV)	$^1S_0 - ^1P_1$				
		B (eV)			$\frac{B(\text{Br}^-)}{B(\text{Cl}^-)}$	$\frac{B(\text{J}^-)}{B(\text{Cl}^-)}$
		in KCl	in KBr	in KJ		
Ga ⁺	8,77	3,05				
Ge ⁺⁺	11,3	5,40				
As ⁺⁺⁺	12,6					
In ⁺	7,8	2,34	2,68	3,07	1,14	1,31
Sn ⁺⁺	9,95	4,60	5,14	5,80	1,12	1,26
Sb ⁺⁺⁺	10,95					
Tl ⁺	9,38	3,03	3,50	4,14	1,16	1,37
Pb ⁺⁺	11,81	5,49	6,28	7,72	1,14	1,41
Bi ⁺⁺⁺	15,0					

⁷⁾ V. V. Antonow-Romanowski, V. G. Dubinin, A. M. Prochorow, S. A. Trapesnikowa, M.-V. Fock, ЖЭТФ 37, 1466 (1959).

In der Tabelle sind zur Illustration einige experimentell ermittelte Werte für die relativ recht umfangreich untersuchten Kaliumhalogenide mit quecksilberähnlichen Aktivatoren angeführt^{2) 3)}).

3. Extrapolationsmöglichkeiten

Für den Experimentator erhebt sich immer wieder die Frage, in welchem Bereich Lumineszenzbanden zu suchen sind, was für Zentren diese jeweils zuzuordnen sind usw. Eine recht einfache Möglichkeit qualitative Voraussagen für neue Kristallphosphore zu erhalten, hat Luschtschik³⁾ angegeben. Er betrachtet folgendes Verhältnis, bezeichnet als Kompressionsgröße,

$$\varrho = E_{ij}^0 / E_{ij}, \quad (6)$$

das für schwere Kationenaktivatoren immer größer als 1 ist, da die Energieniveaus durch die Einwirkung des Kristallfeldes zusammengedrängt werden. Empirisch ist festgestellt, daß ϱ mit E_{ij}^0 anwächst, d. h., daß $d\varrho/dE_{ij}^0 > 0$ ist. Außerdem ist $d^2\varrho/dE_{ij}^{0^2} > 0$. So hat Luschtschik als formale Extrapolationsmöglichkeit angeben:

$$\varrho_{ij} = 1 + a E_{ij}^0 + b E_{ij}^{0^2}; \quad (a, b > 0). \quad (7)$$

Andererseits haben wir gesehen, daß die gegenseitige Annäherung im Resultat der Verschiebung jedes einzelnen Energieniveaus zustande kommt, und eben nicht direkt von der Übergangsenergie, d. h. lediglich der Differenz der Niveaus, abhängt. Daher sollte auch eine solche Extrapolation eigentlich nicht ausschließlich durch die Übergangsenergie ausgedrückt werden. Zumindest ist es nicht notwendig, den physikalischen Fakt, die Annäherung der Niveaus, durch das Verhältnis der Übergangsenergie im freien Ion zu der im Aktivator darzustellen, da dafür nach unseren Darlegungen die Verschiebungsgröße eine doch etwas natürlichere Größe ist, in der die einzelnen auftretenden Einwirkungen auf den Abstand der Energieniveaus des Aktivators in einer mathematisch angenäherten Form erfaßt werden. Natürlich besteht folgender Zusammenhang:

$$\varrho_{ij} = \frac{1}{1 - \frac{B_{ij}(H, M; A)}{E_{ij}}} \quad (8)$$

Es ist noch eine andere Extrapolationsmöglichkeit vorzuschlagen:

$$B_{ij}(H, M; A) = C E_{ij}^{1+\vartheta}; \quad (C, \vartheta > 0). \quad (9)$$

Zwar besitzt diese Formel ebenfalls zwei Parameter, die keine physikalische Bedeutung haben, doch gegenüber den Parametern a und b der Formel (7), die nicht nur vom Grundkristall abhängen können, zeigt sich, daß ϑ fast nur durch das Halogenion bestimmt ist. Dabei ergibt sich, daß $\vartheta_{C\sigma^-} > \vartheta_{Br^-} > \vartheta_{J^-}$ ist. Auch bei Verwendung der Formel (9) ist gesichert, daß $\varrho' > 0$ ist, und bei

$$\vartheta > \frac{E_{ij}^0 - B_{ij}}{E_{ij}^0 + B_{ij}} \text{ auch } \varrho'' > 0.$$

²⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen I 1, 999 usw.

³⁾ N. D. Schalimova, ДАН 97, 437 (1955).

An Stelle der Luschtschikschen Bedingung für die Vertauschung der Reihenfolge von Niveaus im Kristallfeld $b E_{ij}^{02} > 1$ erhalten wir die Bedingung

$$(1 + \vartheta) \frac{B_{ij}}{E_{ij}^0} > 1.$$

Man kennt also nicht nur die allgemeinen Tendenzen, die im vorigen Paragraphen angeführt wurden, sondern nachdem man aus experimentellen Ergebnissen verwandter Systeme die eingeführten Parameter bestimmt hat, kann man so mit einiger Vorsicht abschätzen, in welchem Bereich weitere experimentelle Untersuchungen aussichtsreich sein könnten.

4. Einige allgemeine Hinweise

Es wurde schon zu Beginn bemerkt, daß auch für andere schwere Aktivatoren in Alkalihalogeniden gleiche Einlagerungsbedingungen vorliegen sollen.

Experimentelle Daten, die bereits einen Vergleich homologer Aktivatoren zulassen, liegen für einige Aktivatoren mit voller *d*-Schale und deren Isokernaktivatoren vor (Cu^+ , Ag^+ , Cu^0 , Ag^0). Zu einer vollständigeren positiven Bestätigung könnten ausreichende Daten für Zn^{++} , Cd^{++} , Au^+ , Hg^{++} sowie Zn^+ usw. beitragen, die aber bisher noch fehlen.

Für eine andere Gruppe von Aktivatoren, nämlich mit abgeschlossener *p*-Schale, wird angenommen, daß die Aktivatorabsorption durch die Grundgitterabsorption überdeckt wird. Daher treten hier die Isokernaktivatoren in den Vordergrund. Die Daten, die aber leider nur für Ca^+ , Sr^+ und Ba^{+10} vorhanden sind, lassen sich aus dem für Aktivatoren ein und derselben Gruppe des periodischen Systems dargelegten Grund kaum vergleichen. Auch mit nicht abgeschlossener äußerer Elektronenschale können Elemente als Aktivatoren wirken. Einigermaßen untersucht ist aus der Gruppe mit *nd*⁵-Elektronen Mn^{++} .

Kommen wir nunmehr zu den Grundkristallen zurück. Auffallend ist, daß es fast keine Angaben über aktivierte Lithiumhalogenide sowie Fluoride gibt. Für erstere besteht ein solch großer Unterschied zwischen Aktivatorreaktion und dem Grundkation, daß ein isomorpher Einbau ohne starke Störung des Grundgitters nicht möglich erscheint. Bei den Fluoriden aber muß man bereits an eine Überlagerung durch die Grundgitterabsorption denken.

Großes Interesse kommt den aktivierten IIa–VIa-Grundkristallen zu, die von Be bis Ba und von den Oxyden bis zu den Telluriden Lumineszenzeigenschaften zeigen. Offensichtlich werden bei ihnen die von uns für Alkalihalogenide aufgezeigten Gesetzmäßigkeiten, sowohl für die Abhängigkeit vom Grundkristall, als auch vom Aktivator bestätigt. Auch für Aktivatorzentren in Ib–VIIa, IIb–VIa u. a., für die die Breite des verbotenen Bandes noch geringer wird, werden diese Gesetzmäßigkeiten zu überprüfen sein, solange es sich um Elektronenübergänge im Lumineszenzzentrum selbst handelt. In Frage kommen natürlich auch Systeme mit anderer stöchiometrischer Zusammensetzung, wie Ib_2 –VIa usw.

Bisher haben wir die Möglichkeit einer anderen als der kubischen Gitterstruktur vernachlässigt. Tatsächlich sollte die Struktur nur für den winkel-

¹⁰⁾ F. N. Saitow, V. J. Klark, Trudi JFA 6, 82 (1957).

abhängigen Teil der Eigenfunktionen von Bedeutung sein, wodurch der Energieeigenwert faktisch nicht beeinflusst wird, und in der Verschiebungsgröße sollte das nur den Zahlenfaktor ändern wegen einer anderen Anzahl von ersten Nachbarn. Die allgemeinen Schlußfolgerungen sind daher nicht auf aktivierte Kristallphosphore mit kubischer Gitterstruktur beschränkt.

Ein Parameter wurde bisher noch zu wenig bei Lumineszenzuntersuchungen ausgenutzt, nämlich der Druck. Nicht nur, daß man damit Strukturumwandlungen bewirken kann oder bestimmte Strukturen bei anderen Temperaturen stabil erhält, sondern man kann ohne Erhöhung der thermischen Schwingungen die Gitterkonstante verändern und damit den Verlauf der Potentialkurven beeinflussen. Daraus kann bestimmt werden, ob der Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand wirklich geringer ist als für den Grundzustand, was theoretisch der Fall sein müßte. In Arbeiten über Intensitätsfunktionen kam es bisher hierauf nicht besonders an, da dort nur die Energiedifferenzen der Potentialkurven eingehen, nicht aber die relative Lage der Potentialminima.

Auch in einigen anderen Punkten gibt es unrichtige Erklärungen. So ist es irreführend, die Annäherung von Elektronenniveaus des Aktivators im Kristallfeld dadurch zu erklären, daß das angeregte Niveau wegen stärkerer Wechselwirkung mit den Nachbarelektronen durch das Madelungfeld weniger angehoben wird⁹⁾. Es ist üblich, als Madelungfeld - das Feld punktförmig verteilter Ladungen anzusprechen. Dieses wird zwar infolge der Verrückung der ersten Nachbarn auch etwas geändert, was aber vor allem in der Differenz vernachlässigbar ist. Entscheidend für die unterschiedliche Anhebung der Niveaus ist die Abweichung der Ionenladungen von punktförmigen Ladungen. Auch wird bei solchen Erwägungen oft dem Bindungscharakter eine zu große Bedeutung beigemessen.

Die in experimentellen Arbeiten immer wieder gefundene Abhängigkeit von den Halogenachbarn wird vielfach mit einer unterschiedlichen Polarisierbarkeit der Halogenionen gedeutet. Es ist aber festzustellen, daß die unterschiedlichen „nichtpunktförmigen“ Ladungen bereits die Größe des Primäreffektes bestimmen. Außerdem werden zusätzlich die Nachbarn als ganzes Ion verschoben und dem überlagert sich erst die Polarisation¹¹⁾.

Passende Vergleiche sind zwar sehr wichtig, aber wie leicht sich aus einem äußeren Bild falsche Schlußfolgerungen ergeben, dafür ist die Arbeit¹²⁾ ein Beispiel. Bei der Gegenüberstellung der Spektren von TlCl und von KCl(Tl) findet man vier bestimmte Maxima, deren relative Lage vergleichbar ist. In Wirklichkeit sind die dafür verantwortlichen physikalischen Prozesse grundsätzlich unterschiedlicher Art. In dem einen Fall handelt es sich offensichtlich um den Übergang eines Elektrons von einem Chlorion zu einem Tl-Ion, wobei die dabei entstehenden neutralen Atome durch vorhandene überschüssige Energie in einen angeregten Zustand überführt werden können. So sind insgesamt vier verschiedene Kombinationen möglich, wobei einmal die niedrigste Anregungsenergie von Tl^0 auftritt, andermal die von Cl^0 und schließlich deren Summe. Bei Tl^+ als Aktivator aber wie bei allen Aktivatoren mit einem $^1\text{S}_0$ -Grundzustand ist der Übergang in vier verschiedene P -Niveaus möglich, unabhängig vom Grundkristall.

¹¹⁾ Siehe auch M. Balarin, Z. Physik **158**, 120 (1960).

¹²⁾ H. Zinngrebe, Z. Physik **154**, 495 (1959).

Bei unseren Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß sich die Aktivatoren untereinander nicht beeinflussen. Da das Gitterfeld nach Paragraph 1 nur in der unmittelbaren Umgebung des Aktivators gestört wird, müßte man dafür mit einem Mindestabstand zweier Aktivatoren von 4–5 Gitterkonstanten rechnen können. Das würde eine maximale Aktivatorkonzentration von etwa 1% bedeuten. Tatsächlich sind bis zu einer solchen Konzentration die beobachteten Spektren konzentrationsunabhängig. Bei höheren Konzentrationen liegt dann schon eine Mischkristallbildung vor. Und dabei ändert sich auch die Gitterkonstante mit der Konzentration.

Aus derselben Überlegung folgt, daß bei Mehrfachaktivierung die den einzelnen Aktivatoren zukommenden Banden sich lediglich überlagern, daß aber deren Lage nicht verändert wird oder gar zusätzliche Banden auftreten.

Durch Verallgemeinerung der in I. für einen Tl^+ -Aktivator entwickelten Methode wurde gezeigt, daß analog Gesetzmäßigkeiten auch bei anderen Aktivatoren zu erwarten sind. Es wurde gezeigt, daß ein Vergleich verschiedener Aktivatoren dann sehr aufschlußreich ist, wenn deren Elektronenkonfigurationen ähnlich sind. Die Möglichkeiten, sich am Verhalten ähnlicher Systeme orientieren zu können, sind für experimentelle Arbeiten oftmals von großer Bedeutung, während eine genäherte rechnerische Bestimmung der Annäherung verschiedener Elektronenniveaus zu kompliziert und zu umfangreich ist.

Zum Abschluß möchte der Verfasser M. I. Petrashen für interessante Diskussionen und N. N. Kristoffel und Tsch. B. Luschtschik für wertvolle Hinweise herzlich danken.

Rosendorf (Bez. Dresden), Zentralinstitut für Kernphysik, Werkstoffe und Festkörper.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1960.

Der Einfluß von Oberflächen auf die elektrische Leitfähigkeit fester Körper bei höheren Temperaturen¹⁾

Von Jürgen Mertsching

Inhaltsübersicht

Die bisher existierenden Oberflächentheorien von Fuchs²⁾, Dingle³⁾ u. a. verwenden im Stoßterm der Boltzmann-Gleichung die für den unendlich ausgedehnten Festkörper maßgebende Relaxationszeit, setzen die Verteilungsfunktion der Elektronen ortsabhängig an und berücksichtigen die Oberfläche durch entsprechende Randbedingungen.

Hier wird unter gewissen Voraussetzungen die Unabhängigkeit der Relaxationszeit für die Elektronen-Gitter-Wechselwirkung von der Oberfläche gezeigt und die Oberfläche ähnlich wie Gitterfehler im Stoßterm der Boltzmann-Gleichung behandelt. Es ergibt sich dabei eine grobe Abschätzung für den Streuparameter der Oberfläche.

§ 1. Einführung

Es ist experimentell bekannt, daß die elektrische Leitfähigkeit zylinderförmiger Körper, z. B. Platten, Drähte usw., vom Querschnitt nicht abhängt, falls dessen lineare Abmessungen mehrere Größenordnungen größer als die Gitterkonstanten sind. Erst wenn die Anzahl der an der Oberfläche befindlichen Atome nicht mehr sehr klein gegen die Gesamtanzahl der Atome im Volumen ist, wird die Leitfähigkeit mit abnehmendem Querschnitt geringer.

Dieser Effekt ist bereits von verschiedenen Autoren (Fuchs²⁾, Dingle³⁾, Chambers⁴⁾ u. a.) theoretisch behandelt worden. Den Ausgangspunkt bildet dabei die Boltzmann-Gleichung für die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ der Elektronen, die im stationären Fall

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Drift}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = 0 \quad (1)$$

lautet. Dabei beschreibt

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Drift}} = - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \cdot \dot{\mathbf{v}} - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}. \quad (2)$$

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit Berlin 1960.

²⁾ K. Fuchs, Proc. Cambridge philos. Soc. **34**, 100 (1938).

³⁾ R. B. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **201**, 545 (1950).

⁴⁾ R. G. Chambers, Proc. Roy. Soc. London (A) **202**, 378 (1950).

die Änderung von f infolge Beschleunigung durch äußere Kräfte sowie räumlich inhomogener Verteilung und $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{stoß}}$ die Änderung von f durch Stöße mit Phononen, Störstellen usw. Der Stoßterm wird in der Form

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{stoß}} = -\frac{f-f_0}{\tau} \quad (f_0 = \text{Fermi-Gleichgewichts-Verteilung}) \quad (3)$$

geschrieben und die für den unendlichen Festkörper mit Hilfe der Bloch-Funktionen berechnete Relaxationszeit τ eingesetzt. Die Oberfläche wird nur im Driftterm berücksichtigt, indem $\frac{\partial f}{\partial x} \neq 0$ zugelassen und eine zusätzliche, die eindeutige Lösbarkeit der Boltzmann-Gleichung garantierende Randbedingung eingeführt wird: An der Oberfläche wird ein Bruchteil $1-p$ der auftretenden Elektronen spiegelnd reflektiert, während der andere Teil p diffus, d. h. ohne Rücksicht auf die Einfallsrichtung in alle ins Innere des Festkörpers weisenden Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit gestreut wird. Nur für $p > 0$ ergibt sich eine Beeinträchtigung der Leitfähigkeit gegenüber dem unendlichen Festkörper.

Diese Theorie ist aber nicht völlig konsistent, da der Stoßterm mit räumlich unlokalisierten Bloch-Funktionen (die außerdem keine Eigenfunktionen des begrenzten Festkörpers sind) berechnet wird, während im Driftterm die Verteilung über wellenpaketartige Zustände, die sowohl im Orts- als auch im Impulsraum einigermaßen lokalisiert sind, auftritt. Wir geben daher im folgenden einen anderen Aufbau der Theorie an:

Im § 2 wird unter Verwendung der dem endlichen Festkörper zukommenden Eigenfunktionen gezeigt, daß die Relaxationszeit für die Elektron-Gitter-Wechselwirkung für den endlichen Körper unter gewissen Voraussetzungen näherungsweise die gleiche ist wie für den unendlichen Körper. Als Wechselwirkungspotential wird das Shockleysche Deformationspotential⁵⁾ genommen.

Im § 3 wird gezeigt, daß Störungen der Oberfläche, die in Richtung des äußeren elektrischen Feldes gitterperiodisch sind, die Leitfähigkeit im allgemeinen nicht beeinflussen. Dagegen verringern statistisch verteilte Störstellen an der Oberfläche die Leitfähigkeit. Die Störungen werden jedoch nicht wie bisher im Drift-, sondern im Stoßterm berücksichtigt. Daher kann die Einführung ortsabhängiger Verteilungsfunktionen vermieden werden. Durch Vergleich mit den bisherigen Theorien kann der Zusammenhang zwischen dem Streuparameter p für diffuse Streuung und dem Verunreinigungsgrad der Oberfläche abgeschätzt werden.

§ 2. Ideale Oberflächen

2. 1. Elektroneneigenfunktionen

Wie betrachten einen sehr langen zylinderförmigen Festkörper mit der Achse in z -Richtung. Der Querschnitt Q kann zunächst völlig beliebig sein.

Wir bezeichnen im folgenden dreidimensionale Vektoren mit großen und ihre zweidimensionalen Projektionen auf die Ebene $z = 0$ mit kleinen deutschen Buchstaben (z. B. $\mathcal{R} = [x, y, z]$; $\mathbf{r} = [x, y, 0]$). Sei $\varphi(\mathcal{R})$ das gitterperiodische Potential des nach allen Richtungen unendlich ausgedehnten Festkörpers.

⁵⁾ J. Bardeen u. W. Shockley, Physic. Rev. 80, 72 (1950).

Die Oberfläche des zylinderförmigen Körpers soll ideal heißen, wenn sein Potential durch

$$V(\mathfrak{R}) = \begin{cases} \varphi(\mathfrak{R}) & \text{für } \mathfrak{r} \in Q \\ W & \text{für } \mathfrak{r} \notin Q \end{cases} \quad (4)$$

gegeben ist⁶⁾. Alle Potentiale und Energien werden relativ zur unteren Grenze des Leitungsbandes angegeben.

Da $V(\mathfrak{R})$ in z -Richtung gitterperiodisch ist, kann man das Blochsche Theorem in dieser Richtung anwenden und die Energieeigenfunktionen von der Form

$$\psi_\alpha(\mathfrak{R}) = e^{ik_z z} v_\alpha(\mathfrak{R}) \quad (5)$$

wählen, wobei $v_\alpha(\mathfrak{R})$ in z -Richtung gitterperiodisch ist. α ist dabei eine Abkürzung für die drei, die Eigenfunktionen charakterisierenden Quantenzahlen, von denen eine k_z ist und die anderen beiden im folgenden mit β bezeichnet werden⁷⁾.

In z -Richtung werden wie üblich periodische Randbedingungen angenommen, die bei einer Periodizitätslänge $L_z = N_z a$ (a = Gitterkonstante in z -Richtung)

$$k_z = \frac{2\pi}{L_z} v_z; \quad v_z \text{ ganzzahlig mit } |v_z| \leq \frac{N_z}{2} \quad (6)$$

ergeben. Da für $\mathfrak{r} \in Q$ die Bloch-Funktionen $\psi_\mathfrak{R}(\mathfrak{R}) = e^{i\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}} u_\mathfrak{R}(\mathfrak{R})$ mit gitterperiodischem $u_\mathfrak{R}(\mathfrak{R})$ ein vollständiges Funktionensystem bilden, können die ψ_α nach Bloch-Funktionen entwickelt werden:

$$\psi_\alpha(\mathfrak{R}) = \int C'_\alpha(\mathfrak{t}) e^{i\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}} u_\mathfrak{R}(\mathfrak{R}) d^2 \mathfrak{t}; \quad \mathfrak{r} \in Q, \quad (7)$$

wobei wegen (5) das Integral nur über Bloch-Funktionen mit festem k_z erstreckt wird. Zum Integral (7) tragen natürlich nur die Bloch-Funktionen mit $E(\mathfrak{R}) = E_\alpha$ bei, so daß

$$C'_\alpha(\mathfrak{t}) = 0 \text{ für } E(\mathfrak{R}) \neq E_\alpha \quad (8)$$

gilt. Außerhalb des Festkörpers klingen die Funktionen $\psi_\alpha(\mathfrak{R})$ im Falle $E_\alpha \ll W$ für $r \rightarrow \infty$ exponentiell stark ab. Wir wollen voraussetzen, daß in (7) nur reelle k auftreten. Das stellt natürlich eine wesentliche Einschränkung der folgenden Betrachtungen dar, da unter gewissen Voraussetzungen Oberflächenzustände mit komplexen k existieren (Tamm⁸⁾, Shockley⁹⁾). Weiterhin werden wir im unteren Teil des Leitungsbandes die Näherung der ebenen Wellen benutzen:

$$E(\mathfrak{R}) \approx \frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{R}^2; \quad u_\mathfrak{R}(\mathfrak{R}) \approx \text{const} \quad (m = \text{effekt. Masse}). \quad (9)$$

Die Eigenfunktionen (7) haben dann die einfache Form

$$\psi_\alpha(\mathfrak{R}) = \int C_\alpha(\mathfrak{t}) e^{i\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}} d\mathfrak{t}; \quad \mathfrak{r} \in Q \quad (10)$$

⁶⁾ Hierzu kommt in § 2.2 noch eine analoge Bedingung für die Gitterschwingungen.

⁷⁾ Der Bandindex wird weggelassen, da wir es nur mit dem Leitungsband zu tun haben.

⁸⁾ J. Tamm, Phys. Z. Sowjet. **1**, 733 (1932).

⁹⁾ W. Shockley, Physic. Rev. **50**, 317 (1939).

mit

$$C_{\alpha}(t) = 0 \quad \text{für } t^2 \neq \frac{2m}{\hbar^2} E_{\alpha} - t_z^2. \quad (11)$$

Wir betrachten nun das Integral $\int_V e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}} d^3R$ über das gesamte Volumen V des Festkörpers, da es im folgenden eine große Rolle spielt. Die Integration über z ergibt wegen (6)

$$\int_V e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}} d^3R = (2\pi)^2 L_z \delta_{k_z, 0} A(t), \quad (12)$$

wobei zur Abkürzung

$$A(t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_Q e^{i\mathbf{t} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (13)$$

gesetzt ist. Da $A(t)$ die Fourier-Transformierte von

$$q(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{für } \mathbf{r} \in Q \\ 0 & \text{für } \mathbf{r} \notin Q \end{cases} \quad (14)$$

ist, ist $A(t)$ nur in einem Bereich R vom Inhalt

$$G \sim \frac{(2\pi)^2}{F}, \quad (15)$$

wesentlich von null verschieden (F = Fläche des Querschnitts Q)¹⁰). Für Querschnitte mit glatter Berandung, wie z. B. Rechtecke und Kreis, ist R einfach zusammenhängend um den Nullpunkt des zweidimensionalen t -Raums angeordnet¹¹). Da außerdem $\int A(t) dt = 1$ gilt, wenn man z. B. den Schwerpunkt des Querschnitts Q als Koordinatenursprung $\mathbf{r} = 0$ wählt, wirkt die A -Funktion mit einer beliebigen Funktion $f(t)$ zusammen unter einem Integral

$$\bar{f}(t) = \int f(t') A(t' - t) dt' \quad (16)$$

ähnlich wie die Diracsche δ -Funktion: $\bar{f}(t)$ ist ein gewisser Mittelwert von $f(t)$ über eine Umgebung von t der Größe G . Ist $f(t)$ über G nur wenig veränderlich, so ist $\bar{f}(t) \approx f(t)$. Weiterhin lassen sich leicht aus der Definition (13) der A -Funktion folgende Gleichungen ableiten:

$$\int A(t') A(t' - k') dt' = A(t); \quad (17)$$

$$\int \bar{f}(t) e^{i\mathbf{t} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \begin{cases} \int f(t) e^{i\mathbf{t} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} & \text{für } \mathbf{r} \in Q \\ 0 & \text{für } \mathbf{r} \notin Q, \end{cases} \quad (18)$$

$$\bar{\bar{f}}(t) = f(t). \quad (19)$$

Aus der Orthonormalität und Vollständigkeit der Eigenfunktionen (10) ergeben sich unmittelbar zwei Relationen für die Koeffizienten $C_{\alpha}(t)$. Die Beiträge des Äußeren bzw. Inneren des Festkörpers zu den Normierungsinte-

¹⁰) Interpretiert man (13) als Wellenpaket, so ist (15) die Unschärferelation für Wellenpakete.

¹¹) Z. B. gilt für das Rechteck $|x| \leq b, |y| \leq c$: $A(t) = \frac{F}{(2\pi)^2} \frac{\sin t_x b}{t_x} \frac{\sin t_y c}{t_y}$, und R ist das Rechteck $|t_x| \lesssim \frac{\pi}{b}, |t_y| \lesssim \frac{\pi}{c}$; für den Kreis $r \leq \varrho$ ist $A(t) = \frac{F}{(2\pi)^2} \frac{2J_1(t\varrho)}{t\varrho}$, und R der Kreis $t \lesssim \frac{3,8}{\varrho}$. Stark strukturierte Querschnitte müssen von den Betrachtungen ausgeschlossen werden, da bei diesen R auch große t enthält (s. Diplomarbeit Berlin 1960).

gralen verhalten sich größenordnungsmäßig wie das Volumen einer einatomaren Oberflächenschicht zum Gesamtvolumen. Wir wollen annehmen, daß dieses Verhältnis

$$\frac{O a_i}{V} = \frac{U a_i}{F} \ll 1 \text{ bzw. } d = \frac{U}{F} \gg a_i \quad (i = 1, 2) \quad (20)$$

ist; O ist die Oberfläche des Festkörpers, U der Umfang seines Querschnitts und a_i sind die Gitterkonstanten in der xy -Ebene. Wir können dann den Beitrag von $r \notin Q$ vernachlässigen und erhalten aus

$$\int \psi_{\alpha}^*(\mathfrak{R}) \psi_{\alpha}(\mathfrak{R}) d\mathfrak{R} = \delta_{\alpha\alpha'} = \delta_{\beta\beta'} \delta_{i_1 i_2}$$

unter Benutzung von (10), (12), (16)

$$\int C_{\beta i_1}^*(\mathfrak{f}) \bar{C}_{\beta' i_2}(\mathfrak{f}) d\mathfrak{f} = \frac{1}{(2\pi)^2 L_z} \delta_{\beta\beta'}. \quad (21)$$

Weiterhin ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(\mathfrak{R}) \psi_{\alpha}(\mathfrak{R}') + \dots &= \sum_{\alpha} \int C_{\alpha}^*(k) C_{\alpha}(\mathfrak{f}') e^{i(\mathfrak{f}' \cdot \mathfrak{r}' - \mathfrak{f} \cdot \mathfrak{r})} e^{i\mathfrak{f}_z(z' - z)} d\mathfrak{f} d\mathfrak{f}' + \\ &\dots = \delta(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}') \text{ für } \mathfrak{r}, \mathfrak{r}' \in Q \end{aligned}$$

nach einfacher Zwischenrechnung die Relation

$$\sum_{\beta} \bar{C}_{\alpha}^*(\mathfrak{f}) \bar{C}_{\alpha}(\mathfrak{f}') + \dots = \frac{1}{(2\pi)^2 L_z} \Delta(\mathfrak{f} - \mathfrak{f}'). \quad (22)$$

Die Punkte stehen für die Beiträge der Funktionen des oberen Teils des Leitungsbandes und der anderen Bänder, deren Kenntnis jedoch im weiteren nicht erforderlich ist.

2.2. Gitterschwingungen

Die Gitterschwingungen können ähnlich wie die Elektroneneigenfunktionen behandelt werden. Wir beschränken uns auf primitive Gitter mit nur einem Atom pro Gitterzelle und bezeichnen mit $u_{\mathfrak{R}}$ die Verschiebung des \mathfrak{R} -ten Gitteratoms. Es existieren dann $3 N_Q N_Z$ (N_Q = Anzahl der Gitteratome eines Querschnitts Q) Normalschwingungen $u_{\mathfrak{R}}(\varrho, f_z)$ ($\varrho = 1, \dots, 3 N_Q$), die Lösungen der Säkulargleichung $M \omega^2 u_{\mathfrak{R}} = \sum_{\mathfrak{R}'} A_{\mathfrak{R}\mathfrak{R}'} \cdot u_{\mathfrak{R}'}$ (M = Masse eines Gitteratoms) sind und bezüglich f_z die periodischen Randbedingungen (6) erfüllen. Während nach (4) das Elektronenpotential im Innern des Festkörpers mit idealer Oberfläche per Definition das gleiche ist wie im unendlichen Festkörper, verlangen wir jetzt zusätzlich die entsprechende Übereinstimmung für die Kopplungstensoren $A_{\mathfrak{R}\mathfrak{R}'}$. Dann ergeben sich völlig analog zu (10), (11), (13), (20) und (21) die Gleichungen¹²⁾

$$u_{\mathfrak{R}}(\varrho, f_z) = \int \mathfrak{B}(\varrho, \mathfrak{f}) e^{i\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{R}_{\mathfrak{R}}} d^2 \mathfrak{f} \quad (23)$$

mit

$$\mathfrak{B}(\varrho, \mathfrak{f}) = 0 \text{ für } \omega(\mathfrak{f}) \neq \omega(\varrho, f_z); \quad (24)$$

$$\sum_{\mathfrak{n}} e^{i\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{r}_{\mathfrak{n}}} \approx \frac{N_Q}{F} \int_Q e^{i\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{r}} d\mathfrak{r} = \frac{(2\pi)^2 N}{F} \Delta(\mathfrak{f}) \text{ für } |\mathfrak{f}| \lesssim \pi/a_i \quad (i = 1, 2); \quad (25)$$

$$\int \mathfrak{B}^*(\varrho, \mathfrak{f}) \mathfrak{B}(\varrho', \mathfrak{f}') d\mathfrak{f} = \frac{F}{(2\pi)^2 N_Q} \delta_{\varrho\varrho'}, \quad (26)$$

$$\sum_{\varrho} \mathfrak{B}^*(\varrho, \mathfrak{f}, f_z) \mathfrak{B}(\varrho, \mathfrak{f}', f_z) = \frac{F}{(2\pi)^2 N_Q} \Delta(\mathfrak{f} - \mathfrak{f}') \cdot 1 \quad (1 = \text{Einheitsdyade}). \quad (27)$$

¹²⁾ S. Diplomarbeit Berlin 1960.

Für langwellige (akustische) Schwingungen ist die Dispersionsrelation $\omega = \omega(\mathfrak{F})$ näherungsweise gleich

$$\omega(\mathfrak{F}) = c |\mathfrak{F}|; \quad (28)$$

für den longitudinalen Anteil ergibt sich aus (24) und (28) (c_l = longitudinale Schallgeschwindigkeit)

$$\mathfrak{F} \cdot \mathfrak{B}(\varrho, \mathfrak{F}) = 0 \quad \text{für} \quad \omega(\varrho, f_z) \neq c_l |\mathfrak{F}|. \quad (29)$$

Die allgemeine Gitterschwingung ist eine Linearkombination der Normalschwingungen (23):

$$u_{\mathfrak{R}} = \sum_{\varrho, f_z} a(\varrho, f_z) \int \mathfrak{B}(\varrho, \mathfrak{F}) e^{i\mathfrak{F} \cdot \mathfrak{R}} d\mathfrak{f} + c. c. \quad (30)$$

Die kinetische Energie ergibt sich nach kurzer Zwischenrechnung¹³⁾ zu

$$E_{\text{kin}} = \frac{M}{2} \sum_{\mathfrak{R}} \dot{u}_{\mathfrak{R}}^2 = M N_s \sum_{\varrho, f_z} |a(\varrho, f_z)|^2 \omega^2(\varrho, f_z).$$

Nach dem klassischen Gleichverteilungssatz, der für höhere Temperaturen $T \gg$ Debye-Temperatur θ gilt, ist die kinetische Energie pro Normalschwingung $\frac{1}{2} k T$ (k = Boltzmann-Konstante), folglich

$$|a(\varrho, f_z)|^2 \omega^2(\varrho, f_z) = \frac{1}{M N_s} \cdot \frac{1}{2} k T. \quad (32)$$

2.3. Elektronen-Gitter-Wechselwirkung; der Stoßterm

Wir gehen jetzt zur Behandlung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und Gitterschwingungen über. Als Wechselwirkungspotential nehmen wir das Shockleysche Deformationspotential⁵⁾

$$V(\mathfrak{R}) = E_1 \operatorname{div} u(\mathfrak{R}); \quad (31)$$

E_1 ist eine Konstante der Größenordnung der Fermi-Energie ζ ; für Metalle gilt nach Hunter und Nabarro¹⁴⁾ $E_1 \approx \frac{2}{3} \zeta$.

Dieser Ansatz setzt voraus, daß überwiegend langwellige Gitterschwingungen $|\mathfrak{F}| \ll \frac{\pi}{a_i}$ ($i = 1, 2, 3$) an der Wechselwirkung beteiligt sind, so daß $u_{\mathfrak{R}}$ in (32) für benachbarte Gitteratome nur wenig voneinander verschieden ist und daher als kontinuierliche Funktion aufgefaßt werden kann:

$$u(\mathfrak{R}) = \sum_{\varrho, f_z} a(\varrho, f_z) \int \mathfrak{B}(\varrho, \mathfrak{F}) e^{i\mathfrak{F} \cdot \mathfrak{R}} d\mathfrak{f} + c. c.$$

Das ist vor allem in Halbleitern erfüllt, stellt aber nach Jones¹⁵⁾ auch für Metalle eine brauchbare Näherung dar. Das Deformationspotential ergibt sich damit zu

$$V(\mathfrak{R}) = i E_1 \sum_{\varrho, f_z} a(\varrho, f_z) \int \mathfrak{F} \cdot \mathfrak{B}(\varrho, \mathfrak{F}) e^{i\mathfrak{F} \cdot \mathfrak{R}} d\mathfrak{f} + c. c.$$

und seine Matrixelemente mit den Eigenfunktionen (10) zu

$$\begin{aligned} \langle a | V | \alpha' \rangle &= i E_1 \sum_{\varrho, f_z} a(\varrho, f_z) \int \mathfrak{F} \cdot \mathfrak{B}(\varrho, \mathfrak{F}) C_{\alpha'}^*(\mathfrak{f}) C_{\alpha'}(\mathfrak{f}') e^{i(\mathfrak{F} \cdot \mathfrak{R}' - \mathfrak{R}) \cdot \mathfrak{R}} d\mathfrak{R} d\mathfrak{f}' d\mathfrak{f} + \dots \\ &= i E_1 (2\pi)^3 L_s \sum_{\varrho} a(\varrho, f_z) \int \mathfrak{F} \cdot \mathfrak{B}(\varrho, \mathfrak{F}) C_{\alpha'}^*(\mathfrak{f}) C_{\alpha'}(\mathfrak{f}') \Delta(\mathfrak{f} + \mathfrak{f}' - \mathfrak{f}) d\mathfrak{f}' d\mathfrak{f} \\ &\quad + \dots, \end{aligned}$$

¹³⁾ s. Diplomarbeit Berlin 1960.

¹⁴⁾ S. C. Hunter u. F. R. N. Nabarro, Proc. Roy. Soc. London (1) **220**, 542 (1954).

¹⁵⁾ H. Jones, Handb. d. Phys. XIX, 227 (1956).

wobei $f_z = k_z - k'_z$ ist und die Punkte für den durch Bildung des konjugiert Komplexen und Vertauschung von α und α' entstehenden Term stehen. Zur Berechnung des Quadrats

$$|\langle \alpha | V | \alpha' \rangle|^2 = E_1^2 (2\pi)^4 L_z^2 \sum_{\alpha, \alpha'} a^*(\alpha', f_z) a(\alpha, f_z) \int (\tilde{\mathfrak{F}} \cdot \mathfrak{B}^*(\alpha, \tilde{\mathfrak{F}})) (\tilde{\mathfrak{F}}' \cdot \mathfrak{B}(\alpha, \tilde{\mathfrak{F}}')) \\ \cdot C_\alpha(\mathfrak{f}) C_\alpha^*(l) C_\alpha^*(l') C_{\alpha'}(l') \Delta(-\mathfrak{f} - l' + l) \Delta(\mathfrak{f}' + l' - l) \\ \cdot d\mathfrak{f} d\mathfrak{f}' dl d\mathfrak{f}' dl' + \dots \quad \text{mit} \quad f'_z = f_z = l_z - l'_z$$

machen wir die Annahme, daß die Phasen von $a(\alpha, f_z)$ völlig willkürlich sind, so daß in $\sum_{\alpha, \alpha'}$ die Terme mit $\alpha \neq \alpha'$ sich gegenseitig näherungsweise kompensieren und nur die Terme $\alpha = \alpha'$ übrigbleiben¹⁶⁾.

Man erhält dann

$$|\langle \alpha | V | \alpha \rangle|^2 = E_1^2 (2\pi)^4 L_z^2 \sum_{\alpha} |a(\alpha, f_z)|^2 \int (\tilde{\mathfrak{F}} \cdot \mathfrak{B}^*(\alpha, \tilde{\mathfrak{F}})) (\tilde{\mathfrak{F}}' \cdot \mathfrak{B}(\alpha, \tilde{\mathfrak{F}}')) C_\alpha(\mathfrak{f}) \\ \cdot C_\alpha^*(l) C_\alpha^*(l') C_\alpha(l') \cdot \Delta(-\mathfrak{f} - l' + l) \Delta(\mathfrak{f}' + l' - l) d\mathfrak{f} d\mathfrak{f}' \\ \cdot d\mathfrak{f} dl d\mathfrak{f}' dl' + \dots$$

und mit Hilfe der aus (29) folgenden Relation

$$\tilde{\mathfrak{F}} \cdot \mathfrak{B}(\alpha, \tilde{\mathfrak{F}}) = \frac{\omega(\alpha, f_z)}{c_l |\tilde{\mathfrak{F}}|} \tilde{\mathfrak{F}} \cdot \mathfrak{B}(\alpha, \tilde{\mathfrak{F}})$$

unter Berücksichtigung von (31) die Gleichung

$$|\langle \alpha | V | \alpha \rangle|^2 = E_1^2 (2\pi)^4 \cdot L_z^2 \frac{k T}{2 M N_s c_l^2} \int \sum_{\alpha} \frac{(\tilde{\mathfrak{F}} \cdot \mathfrak{B}^*(\alpha, \tilde{\mathfrak{F}})) (\tilde{\mathfrak{F}}' \cdot \mathfrak{B}(\alpha, \tilde{\mathfrak{F}}'))}{|\tilde{\mathfrak{F}}| |\tilde{\mathfrak{F}}'|} \\ \cdot C_\alpha(\mathfrak{f}) C_\alpha^*(l) C_\alpha^*(l') C_\alpha(l') \cdot \Delta(-\mathfrak{f} - l' + l) \Delta(\mathfrak{f}' + l' - l) \\ \cdot d\mathfrak{f} d\mathfrak{f}' dl d\mathfrak{f}' dl' + \dots$$

Wegen der Eigenschaft (19) der Δ -Funktion können wir unter dem Integral den Ausdruck $\frac{\tilde{\mathfrak{F}} \cdot \mathfrak{B}^*(\alpha, \tilde{\mathfrak{F}})}{|\tilde{\mathfrak{F}}|}$ mit einem Querstrich versehen, der nach Gl. (16) eine Mittelwertbildung bedeutet. Wie im Anhang näher ausgeführt wird, kann unter der Voraussetzung $d \gg a_i$ ($i = 1, 2$) der Querstrich über dem Faktor $\frac{\tilde{\mathfrak{F}}}{|\tilde{\mathfrak{F}}|}$ näherungsweise weggelassen werden:

$$\frac{\tilde{\mathfrak{F}} \cdot \mathfrak{B}^*(\alpha, \tilde{\mathfrak{F}})}{|\tilde{\mathfrak{F}}|} \approx \frac{\tilde{\mathfrak{F}}}{|\tilde{\mathfrak{F}}|} \cdot \mathfrak{B}^*(\alpha, \tilde{\mathfrak{F}}), \quad (34)$$

so daß nach einer entsprechenden Umformung des $\tilde{\mathfrak{F}}'$ enthaltenden Faktors gemäß (27) über α summiert werden kann:

$$|\langle \alpha | V | \alpha \rangle|^2 = \frac{E_1^2 (2\pi)^4 L_z^2}{2 M N_s c_l^2} \frac{F}{(2\pi)^2 N_q} \int \frac{\tilde{\mathfrak{F}} \cdot \tilde{\mathfrak{F}}'}{|\tilde{\mathfrak{F}}| |\tilde{\mathfrak{F}}'|} \Delta(\mathfrak{f} - \mathfrak{f}') C_\alpha(\mathfrak{f}) C_\alpha^*(l) C_\alpha^*(l') C_{\alpha'}(l') \\ \cdot \Delta(-\mathfrak{f} - l' + l) \Delta(\mathfrak{f}' + l' - l) dk d\mathfrak{f} d\mathfrak{f}' dl d\mathfrak{f}' dl' > \dots \quad (35)$$

Weiterhin machen wir eine zu (34) analoge Näherung

$$\frac{\tilde{\mathfrak{F}}'}{|\tilde{\mathfrak{F}}'|} \Delta(\mathfrak{f} - \mathfrak{f}') \approx \frac{\tilde{\mathfrak{F}}}{|\tilde{\mathfrak{F}}|} \Delta(\mathfrak{f} - \mathfrak{f}'), \quad (36)$$

¹⁶⁾ Diese Annahme wäre bei einer exakten quantenmechanischen Behandlung der Gitterschwingungen überflüssig.

die ebenfalls im Anhang behandelt wird. Führen wir dann die Dichte $\rho = \frac{M N_0 N_1}{F L_1}$ des Festkörpers ein und integrieren über \mathfrak{f} , \mathfrak{f}' , so ergibt sich unter Berücksichtigung von (17)

$$|\langle \alpha | V | \alpha' \rangle|^2 = \frac{E_1^2 (2\pi)^2 L_1 k T}{\varrho c_1^2} \int C_\alpha(\mathfrak{f}) C_\alpha^*(l) C_\alpha^*(\mathfrak{f}') C_{\alpha'}(l') \Delta(\mathfrak{f} - l - \mathfrak{f}' + l') \cdot d\mathfrak{f} d\mathfrak{f}' dl dl' \quad (37)$$

Für den Stoßterm der Boltzmann-Gleichung

$$\left(\frac{\partial f(\alpha)}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = \sum_{\alpha'} \{ P(\alpha' \rightarrow \alpha) f(\alpha') (1 - f(\alpha)) - P(\alpha \rightarrow \alpha') f(\alpha) (1 - f(\alpha')) \} \quad (38)$$

erhalten wir mit den Übergangswahrscheinlichkeiten

$$P(\alpha \rightarrow \alpha') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \alpha | V | \alpha' \rangle|^2 \delta(E_\alpha - E_{\alpha'}) \quad \text{und dem Ansatz} \\ f(\alpha) = f_0(E_\alpha) + g(\alpha); \quad g(\alpha) = \mathfrak{f}_\alpha \cdot h(E_\alpha) \quad (39)$$

den Ausdruck

$$\left(\frac{\partial f(\alpha)}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = \frac{2\pi}{\hbar} h(E_\alpha) \frac{E_1^2 k T}{\varrho c_1^2} (2\pi)^2 L_1 \sum_{\alpha'} (\mathfrak{f}'_z - \mathfrak{f}_z) \int \delta(E_\alpha - E_{\alpha'}) C_\alpha(\mathfrak{f}) C_\alpha^*(l) \cdot C_\alpha^*(\mathfrak{f}') C_{\alpha'}(l') \Delta(\mathfrak{f} - l - \mathfrak{f}' + l') d\mathfrak{f} d\mathfrak{f}' dl dl' \quad (40)$$

Hierin setzen wir die aus (11) folgende Relation

$$C_\alpha^*(\mathfrak{f}') \delta(E_\alpha - E_{\alpha'}) = C_\alpha^*(\mathfrak{f}') d \left(E_\alpha - \frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{R}'^2 \right) \quad (41)$$

ein und versehen gemäß (19) die rechte Seite von (41) sowie den Faktor $C_{\alpha'}(l')$ mit Querstrichen. Im Anhang wird gezeigt, daß unter der Voraussetzung

$$d = \frac{U}{F} \gg l \quad (l = \text{mittlere freie Weglänge der Elektronen}) \quad (42)$$

der Querstrich über der δ -Funktion näherungsweise fortgelassen werden darf:

$$C_\alpha^*(\mathfrak{f}') \delta \left(E_\alpha - \frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{R}'^2 \right) \approx \bar{C}_{\alpha'}(\mathfrak{f}') \delta \left(E_\alpha - \frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{R}^2 \right). \quad (43)$$

Da für $T \approx 10^3$ °K nach Jones¹⁵⁾ $l \sim 10^2 a$ gilt, ist die Bedingung (42) einschränkender als (20) und daher für die Gültigkeit unserer Rechnung maßgebend.

Wir summieren nun in (40) gemäß (22) über $\beta^{17)}$ und integrieren über l' , l und \mathfrak{f} nach (16) und (21):

$$\left(\frac{\partial f(\alpha)}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = \frac{2\pi}{\hbar} h(E_\alpha) \frac{E_1^2 k T}{\varrho c_1^2} \sum_{\mathfrak{f}'_z} (\mathfrak{f}'_z - \mathfrak{f}_z) \int \delta \left(E_\alpha - \frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{R}'^2 \right) C_\alpha(\mathfrak{f}) C_\alpha^*(l) \cdot \Delta(\mathfrak{f}' - l') \Delta(\mathfrak{f} - l - \mathfrak{f}' + l') d\mathfrak{f} d\mathfrak{f}' dl dl' \\ = \frac{2\pi}{\hbar} h(E_\alpha) \frac{E_1^2 k T}{\varrho c_1^2} \frac{1}{(2\pi)^2 L_1} \sum_{\mathfrak{f}'_z} (\mathfrak{f}'_z - \mathfrak{f}_z) \int \delta \left(E_\alpha - \frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{R}'^2 \right) d\mathfrak{f}'.$$

¹⁷⁾ Hierbei kommt es auf die punktierten Terme in (22) nicht an, da die δ -Funktion die Zustände mit einer von E_α wesentlich verschiedenen Energie von der Wechselwirkung ausschließt.

Ersetzen wir noch wie üblich $\sum_{\mathbf{k}_z}$ durch $\frac{L_z}{2\pi} \int \dots d\mathbf{k}'_z$ und bezeichnen $E_\alpha = \frac{\hbar^2}{2m} K_\alpha^2$, so folgt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f(\alpha)}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} &= -g(\alpha) \frac{2\pi E_1^2 k T}{\hbar \varrho c_1^2} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \int \delta \left(E_\alpha - \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}'^2 \right) d\mathbf{K} = -g(\alpha) \frac{E_1^2 k T m K_\alpha}{\pi \hbar^3 \varrho c_1^2} \\ &= - \frac{f(\alpha) - f_0(E_\alpha)}{\tau(\alpha)} \end{aligned}$$

mit

$$\frac{1}{\tau(\alpha)} = \frac{E_1^2 k T m K_\alpha}{\pi \hbar^3 \varrho c_1^2}. \quad (44)$$

Es existiert also eine Relaxationszeit $\tau(\alpha) = \tau(E_\alpha)$, die vom Querschnitt völlig unabhängig, also gleich der Relaxationszeit des unendlichen Festkörpers ist, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Bardeen und Shockley¹⁸⁾.

2.4. Boltzmann-Gleichung und Theorie der elektrischen Leitfähigkeit

Wir wollen nun die entsprechende Gleichheit der Leitfähigkeiten beweisen. Zunächst muß der Driftterm der Boltzmann-Gleichung berechnet werden. An dem Festkörper sei ein elektrisches Feld ε in z -Richtung, d. h. in Richtung der Zylinderachse, angelegt. Dieses Feld wirkt nur auf k_z , nicht aber auf die Quantenzahlen β ; und zwar gilt unter Vernachlässigung von Interbandübergängen

$$\dot{\mathbf{k}}_z = \frac{e\varepsilon}{\hbar} \quad (18).$$

Der Driftterm wird dann

$$\left(\frac{\partial f(\alpha)}{\partial t} \right)_{\text{Drift}} = - \frac{\partial f(\beta, \mathbf{k}_z)}{\partial \mathbf{k}_z} \dot{\mathbf{k}}_z = - \frac{\partial f(\alpha)}{\partial \mathbf{k}_z} \frac{e\varepsilon}{\hbar} \approx - \frac{\partial f_0(\alpha)}{\partial \mathbf{k}_z} \frac{e\varepsilon}{\hbar} = - \frac{e\varepsilon \hbar \mathbf{k}_z}{m} \frac{\partial f_0(E_\alpha)}{\partial E},$$

und die Boltzmann-Gleichung

$$- \frac{e\varepsilon}{\hbar} \frac{\partial f(\alpha)}{\partial \mathbf{k}_z} - \frac{\mathbf{k}_z \hbar (E_\alpha)}{\tau(E_\alpha)} = 0$$

hat die Lösung

$$h(E_\alpha) = \frac{e\varepsilon \hbar \tau(E_\alpha)}{m} \frac{\partial f_0(E_\alpha)}{\partial E}, \quad (45)$$

die tatsächlich von der Form (39) ist. Für Halbleiter wird die Fermi-Verteilung f_0 näherungsweise durch die Boltzmann-Verteilung und für Metalle wird $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ durch $-\delta(E - \zeta)$ ersetzt. Wir behandeln als Beispiel den Fall der Metalle weiter und schreiben

$$h(E_\alpha) = \frac{e\varepsilon \hbar \tau(\zeta)}{m} \delta(E_\alpha - \zeta).$$

¹⁸⁾ Der Beweis ist dem Houstonschen Beweis¹⁹⁾ für Bloch-Funktionen völlig analog.

¹⁹⁾ W. V. Houston, Physic. Rev. 57, 184 (1940).

Die z-Komponente der Stromdichte ist

$$j(\mathfrak{R}) = 2 \sum_{\alpha} f(\alpha) j_{\alpha}(\mathfrak{R})^{20} \quad \text{mit} \quad j_{\alpha}(\mathfrak{R}) = \frac{e \hbar}{2im} \left(\psi_{\alpha}^* \frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial z} - \psi_{\alpha} \frac{\partial \psi_{\alpha}^*}{\partial z} \right) \\ = \frac{e \hbar k_z}{m} \int \bar{C}_{\alpha}^*(k) \bar{C}_{\alpha}(\mathfrak{r}') e^{i(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}) \cdot \mathfrak{r}} d\mathfrak{r}'.$$

Nach Einsetzen von (45) und Einführung der zu (43) analogen, im Anhang begründeten Näherung

$$\bar{C}_{\alpha}^*(\mathfrak{t}) \delta(E_{\alpha} - \zeta) \approx \bar{C}_{\alpha}^*(\mathfrak{t}) \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{R}^2 - \zeta\right) \quad (46)$$

ergibt sich schließlich

$$j(\mathfrak{R}) = \frac{2e^2 \hbar^2 \tau(\zeta) \varepsilon}{m^2} \sum_{\alpha} \mathfrak{r}_z^2 \int \delta(E_{\alpha} - \zeta) \bar{C}_{\alpha}^*(\mathfrak{t}) \bar{C}_{\alpha}(\mathfrak{r}') e^{i(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}) \cdot \mathfrak{r}} d\mathfrak{r}' \\ \approx \frac{2e^2 \hbar^2 \tau(\zeta) \varepsilon}{m^2} \frac{1}{(2\pi)^3 L_s} \sum_{\alpha} \mathfrak{r}_z^2 \int \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{R}^2 - \zeta\right) \Delta(\mathfrak{t} - \mathfrak{t}') e^{i(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}) \cdot \mathfrak{r}} d\mathfrak{r}' \\ = \frac{2e^2 \hbar^2 \tau(\zeta) \varepsilon}{m^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int k_z^2 \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{R}^2 - \zeta\right) d\mathfrak{R} = \frac{\nu e^2 \tau(\zeta)}{m} \varepsilon,$$

wobei $\nu = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} K_F^3$ die Dichte der Elektronen im Leitungsband ist.

Da j von \mathfrak{R} nicht mehr abhängt, ist der Strom homogen über den ganzen Querschnitt verteilt. Die elektrische Leitfähigkeit $\sigma = j/\varepsilon$ wird

$$\sigma = \frac{\nu e^2 \tau(\zeta)}{m}, \quad (47)$$

wie im unendlichen Metall. Unser Beweis ist damit abgeschlossen.

Es erhebt sich natürlich die Frage, inwieweit die Ergebnisse über τ und σ von den im Verlaufe der Rechnung gemachten Annahmen und Voraussetzungen abhängig sind. Zunächst ist unklar, ob die hinreichende Bedingung (42) auch notwendig für die Gleichheit der Leitfähigkeiten bei unbegrenztem und begrenztem Querschnitt ist oder ob bereits die schwächere Bedingung (20) ausreicht. Für den ebenen dünnen Film lassen sich in der Näherung (10) der ebenen Wellen die Eigenfunktionen explizit angeben und daher die Näherungen (43) und (46) vermeiden; die Rechnung²¹⁾ zeigt, daß tatsächlich (20) ausreicht. Für den kreiszylindrischen Draht z. B. führt jedoch eine entsprechende Rechnung zu komplizierten, nicht elementar auswertbaren Integralen, so daß allgemein die Frage nach einer notwendigen Bedingung offen bleiben muß.

Weiterhin werden im Verlauf der Rechnung spezielle Annahmen über Energie und Eigenfunktionen im Leitungsband (9) sowie über das Wechselwirkungspotential (32) gemacht. Es ist aber anzunehmen, daß diese Annahmen nicht wesentlich sind und sich unter Verkomplizierung der Rechnung vermeiden lassen.

Wesentlich ist dagegen die Voraussetzung $T \gg \theta$. Im Bereich tiefer Temperaturen $T \ll \theta$, der natürlich experimentell von besonderer Bedeutung ist, ergeben sich nämlich enorme Komplikationen, da keine Relaxationszeit

²⁰⁾ Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist, daß die Eigenfunktionen ψ_{α} die z-Komponente der Stromdichte diagonalisieren, was jedoch wegen der Bloch-Form von ψ_{α} in z-Richtung der Fall ist.

²¹⁾ S. Diplomarbeit Berlin 1960.

existiert und die Gitterschwingungen quantenmechanisch behandelt werden müssen.

Wesentlich ist auch die Voraussetzung, daß keine Oberflächenzustände existieren sollen. Sind tatsächlich Oberflächenzustände vorhanden, so erfordern sie zusätzliche Untersuchungen, wie sie für ebene Berandungen von Maue²²⁾, Artmann²³⁾ und anderen Autoren durchgeführt worden sind.

§ 3. Gestörte Oberflächen

3.1 Periodische gestörte Oberflächen

Im § 2 haben wir vorausgesetzt, daß die Oberfläche das Innere des Festkörpers nicht beeinflußt. Wir lassen jetzt diese Voraussetzung fallen und sehen, welche Konsequenzen sich daraus für die Leitfähigkeit ergeben. Die Oberflächenstörungen setzen wir als so klein voraus, daß keine Oberflächenzustände durch sie entstehen und eine Störungsrechnung mit den Ausgangsfunktionen (5) bzw. (10) gerechtfertigt ist. Wir betrachten zunächst diejenigen Störungen, die durch eine völlig regelmäßig beschaffene Oberfläche entstehen. Ein zylinderförmiger Kristall soll per Definition eine regelmäßige Oberfläche haben, wenn sowohl das Potential der Elektronen als auch die Kopplungstensoren in Richtung der z -Achse streng gitterperiodisch sind. Das ist z. B. erfüllt, wenn infolge einseitiger Beeinflussung der äußeren Atome der Abstand der Gitterebenen an der Oberfläche etwas größer als im Innern des Festkörpers oder die Oberfläche homogen mit Fremdatomen bedeckt ist.

Wir gehen zunächst nur auf Potentialstörungen ein und machen erst später einige Bemerkungen über die Störung der Gitterschwingungen.

Das Störpotential, also die Differenz zwischen dem wirklich vorhandenen Potential bei regelmäßiger Oberfläche und dem Potential (4), sei jetzt mit $V(\mathfrak{R})$ bezeichnet. Es hat nach Voraussetzung die Periodizitätseigenschaft $V(\mathbf{r}, z + a) = V(\mathbf{r}, z)$. Die Matrixelemente mit den allgemeinsten Eigenfunktionen (5) sind

$$\langle \alpha | V | \alpha' \rangle = \int v_{\alpha}^*(\mathfrak{R}) V(\mathfrak{R}) e^{i(\mathbf{r}_z - \mathbf{r}_z')z} d\mathfrak{R} = V_{\alpha\alpha'} \delta_{\mathbf{r}_z, \mathbf{r}_z'},$$

da $v_{\alpha}^*(\mathfrak{R}) v_{\alpha'}(\mathfrak{R}) V(\mathfrak{R})$ z -periodisch ist. Der Stoßterm (38)

$$\left(\frac{\partial f(\alpha)}{\partial t} \right)_{\text{stoß}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha'} |V_{\alpha\alpha'}|^2 \{ g(\alpha') - g(\alpha) \} \delta_{\mathbf{r}_z, \mathbf{r}_z'} \delta(E_{\alpha} - E_{\alpha'})$$

verschwindet, wenn der Ansatz (39) für $g(\alpha)$ zu einer Lösung der Boltzmann-Gleichung führt, was jedoch für die Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen nach § 2.4 sowie für die Wechselwirkung mit statistisch verteilten Störstellen an der Oberfläche nach § 3.2 der Fall ist. Die Verteilung der Elektronen wird durch die Störung V nicht beeinflußt, so daß keine Abnahme der Leitfähigkeit eintritt.

Um die Störung der Kopplungstensoren zu berücksichtigen, müssen die Gitterschwingungen quantenmechanisch behandelt werden. Verwendet man die in (30) auftretenden Normalkoordinaten $a(\varrho, f_s)$ zur Beschreibung der Gitterschwingungen und bildet den klassischen Hamilton-Operator, so erhält man für den idealen Fall des § 2 eine Summe von unabhängigen harmo-

²²⁾ A. Maue, Z. Physik **94**, 717 (1935).

²³⁾ K. Artmann, Z. Physik **131**, 244 (1952).

nischen Oszillatoren. Die kleinen Differenzen zwischen den tatsächlichen Kopplungstensoren und den idealen des unendlichen Kristalls bewirken ein zusätzliches Störpotential, das die Oszillatoren schwach koppelt. Diese Kopplung ist aber gegen die starke Kopplung, die durch die kubischen und höheren Terme in der Entwicklung des Gitterpotentials nach den Verrückungen der Gitteratome entsteht und die Phononen nach Peierls²⁴⁾ näherungsweise in der Planckschen Gleichgewichtsverteilung erhält, völlig zu vernachlässigen. Die Störung der Kopplungstensoren, gleichgültig, ob sie regelmäßig ist oder nicht, spielt daher für die Leitfähigkeit keine Rolle.

3.2. Nichtperiodisch gestörte Oberflächen

Wir betrachten nun Störungen des Elektronenpotentials an der Oberfläche, die nicht mehr notwendig periodisch in z -Richtung sind. Wir denken dabei insbesondere an unregelmäßige Oberflächen, bei denen die Gitterplätze der Oberflächenschicht nur lückenhaft oder auch zum Teil durch adsorbierte Fremdatome besetzt sind. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf einen Störtyp, etwa unregelmäßig verteilte Gitterlücken an der Oberfläche. Ist $-\Phi(\mathfrak{R})$ das Potential eines im Koordinatenursprung befindlichen Atomrumpfes, so ist das Störpotential

$$V(\mathfrak{R}) = \sum_{\sigma=1}^s \Phi(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_{\sigma}); \quad (48)$$

s ist dabei die Anzahl der Gitterlücken und \mathfrak{R}_{σ} ihre Koordinaten, über die außer ihrer unregelmäßigen Verteilung nichts bekannt ist; wir werden daher über diese Koordinaten hinwegmitteln. Für die s Gitterlücken mögen insgesamt n Gitterplätze mit gleicher Wahrscheinlichkeit in Frage kommen, so daß es $\binom{n}{s}$ gleichwahrscheinliche Verteilungen gibt. Ist N_z die Anzahl der Gitterplätze auf einer Achse des Periodizitätszylinders²⁵⁾ und m die Anzahl der in der Nähe der Berandung eines Querschnitts liegenden Gitterplätze, die eventuell unbesetzt sind, so gilt

$$n = m \cdot N_z. \quad (49)$$

Weiterhin ist

$$m \approx \frac{U}{a} \quad (26),$$

wenn nur die äußerste Atomschicht gestört ist.

Die Matrixelemente von (48) mit den Eigenfunktionen (10) sind

$$\begin{aligned} \langle \alpha | V | \alpha' \rangle &= \int C_{\alpha}^*(\mathfrak{t}) C_{\alpha'}(\mathfrak{t}') \sum_{\sigma=1}^s \Phi(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_{\sigma}) e^{i(\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}) \cdot \mathfrak{R}} d\mathfrak{R} d\mathfrak{t} d\mathfrak{t}' \\ &= \int \sum_{\sigma=1}^s e^{i(\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}) \cdot \mathfrak{R}_{\sigma}} C_{\alpha}^*(\mathfrak{t}) C_{\alpha'}(\mathfrak{t}') \varphi(\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}) d\mathfrak{t} d\mathfrak{t}', \end{aligned}$$

²⁴⁾ R. E. Peierls, Quantum Theory of Solids (1955).

²⁵⁾ Um nicht neue Bezeichnungen einführen zu müssen, denken wir uns die Störungen eines Zylinders der Länge $N_z a$ periodisch fortgesetzt. Für $N_z \rightarrow \infty$ ergibt sich daraus die völlig unperiodische Störung.

²⁶⁾ Wir beschränken uns von jetzt ab auf kubische Gitter, in denen alle drei Gitterkonstanten gleich a sind. Die Betrachtungen lassen sich jedoch auf andere Gittertypen ausdehnen.

wobei

$$\varphi(\mathfrak{R}) = \int \Phi(\mathfrak{R}) e^{i\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}} d\mathfrak{R}$$

die Fourier-Transformierte von Φ ist. Im Quadrat

$$|\langle \alpha | V | \alpha' \rangle|^2 = \int_{\sigma, \sigma'=1} e^{i[(\mathfrak{L}' - \mathfrak{L}) \cdot \mathfrak{R}_{\sigma} - (\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}) \cdot \mathfrak{R}_{\sigma'}]} C_{\alpha}(\mathfrak{f}) C_{\alpha}^*(l) C_{\alpha'}^*(\mathfrak{f}') C_{\alpha'}(l') \varphi^*(\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}) \varphi(\mathfrak{L}' - \mathfrak{L}) d\mathfrak{f} d\mathfrak{f}' dl dl' \quad (50)$$

mit $l_z = \mathfrak{f}_z$ und $l'_z = \mathfrak{f}'_z$ tritt eine Summe der Form $\sum_{\sigma, \sigma'=1} e^{i(\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}_{\sigma} - \mathfrak{R}' \cdot \mathfrak{R}_{\sigma'})}$ auf.

Ihr Mittelwert über die $\binom{n}{s}$ möglichen Verteilungen ergibt sich zu

$$\begin{aligned} M \left\{ \sum_{\sigma, \sigma'=1}^n e^{i(\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}_{\sigma} - \mathfrak{R}' \cdot \mathfrak{R}_{\sigma'})} \right\} \\ = \frac{1}{\binom{n}{s}} \left[\binom{n-1}{s-1} \sum_{v=1}^n e^{i(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}') \cdot \mathfrak{R}_v} + \binom{n-2}{s-2} \sum_{\substack{v, v'=1 \\ v \neq v'}}^n e^{i(\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}_v - \mathfrak{R}' \cdot \mathfrak{R}_{v'})} \right] \\ = \frac{s}{n} \left[\frac{n-s}{n-1} \sum_{v=1}^n e^{i(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}') \cdot \mathfrak{R}_v} + \frac{s-1}{n-1} \sum_{v=1}^n e^{i\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}_v} \sum_{v' \neq v}^n e^{-i\mathfrak{R}' \cdot \mathfrak{R}_{v'}} \right] \quad (51) \\ \approx \gamma (1-\gamma) n \frac{(2\pi)^2}{F} D(\mathfrak{f} - \mathfrak{f}') \delta_{\mathfrak{f}_z \mathfrak{f}'_z} + \gamma^2 n^2 \frac{(2\pi)^4}{F^2} \\ \cdot D(\mathfrak{f}) D^*(\mathfrak{f}') \delta_{\mathfrak{f}_x \mathfrak{f}'_x} \delta_{\mathfrak{f}_y \mathfrak{f}'_y}, \end{aligned}$$

wobei $s, n \gg 1$ beachtet, der Grad der Oberflächenstörung mit $\gamma = \frac{s}{n}$ bezeichnet und die Funktion

$$D(\mathfrak{f}) = \frac{F}{(2\pi)^2} \cdot \frac{1}{m} \sum_{\mu=1}^m e^{i\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{r}_{\mu}} \quad (52)$$

eingeführt worden ist. $D(\mathfrak{f})$ ist das Analogon zur Summe (25); während in (25) jedoch die Summation über alle Gitterpunkte des Querschnitts erstreckt ist, wird in (52) nur über die Gitterpunkte am Rande des Querschnitts summiert. Da also die Summe (52) wesentlich weniger Terme als (25) enthält, ist der δ -funktionsartige Charakter von $D(\mathfrak{f})$ bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei der durch (13) definierten Funktion $\Lambda(\mathfrak{f})$ ²⁷⁾.

Um quantitative Ergebnisse zu erlangen, müßte man also von dieser Stelle an die verschiedenen Querschnitte einzeln untersuchen. Bei groben Abschätzungen wird man jedoch unter einem Integral

$$D(\mathfrak{f}) \approx \Lambda(\mathfrak{f}) \quad (53)$$

setzen dürfen.

²⁷⁾ Z. B. gilt für das Rechteck

$$|x| \leq b, |y| \leq c: D(\mathfrak{f}) \approx \frac{bc}{\pi^2(b+c)} \left[c \cos \mathfrak{f}_x b \frac{\sin \mathfrak{f}_y c}{\mathfrak{f}_y c} + b \cos k_y c \frac{\sin \mathfrak{f}_x b}{\mathfrak{f}_x b} \right]$$

und für den Kreis $r \leq \varrho$: $D(\mathfrak{f}) \approx \frac{\varrho^2}{4\pi} J_0(k\varrho)$. Beide Funktionen haben ausgeprägte Extrema und sind keine annähernden Δ -Funktionen.

Wir führen nun (51) in (50) ein und erhalten

$$M \{ |\langle \alpha | V | \alpha' \rangle|^2 \} \\ = \int \left[n \gamma (1 - \gamma) \frac{(2\pi)^2}{F} \int D(l' - l - l' + l) + n^2 \gamma^2 \frac{(2\pi)^4}{F^2} D(l' - l) D(l - l') d_{l_2 l_2'} \right] \\ \cdot C_\alpha(k) C_\alpha^*(l) C_\alpha^*(k') C_\alpha(l') \varphi^*(\mathfrak{K}' - \mathfrak{K}) \varphi(\mathfrak{Q}' - \mathfrak{Q}) dk dk' dl dl'.$$

Der $\delta_{l_2 l_2'}$ enthaltende Term hat nach § 3.1 keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Eine weitere Behandlung setzt die genaue Kenntnis des Potentials Φ bzw. der Fourier-Transformierten voraus. Nehmen wir an, daß Φ kurzreichweitig mit einer Reichweite $\lesssim a$ ist, so ist $\varphi(\mathfrak{K})$ innerhalb der ersten Brillouin-Zone in grober Näherung konstant, und wir erhalten

$$M \{ |\langle \alpha | V | \alpha' \rangle|^2 \} \\ \approx n \gamma (1 - \gamma) |\varphi|^2 \frac{(2\pi)^2}{F} \int C_\alpha(l) C_\alpha^*(l) C_\alpha^*(l') C_\alpha(l') D(l - l - l' + l') dl dl' \\ \cdot dl dl' + \text{Term} \sim \delta_{l_2 l_2'}.$$

Dieser Ausdruck ist bis auf konstante Faktoren mit (37) identisch, wenn man die grobe Näherung (53) macht. Man kann daher die Rechnung (37) bis (44) wiederholen und erhält so aus der Gitterrelaxationszeit τ_0 eine mittlere Relaxationszeit τ_1 für Störungen:

$$M \left\{ \frac{1}{\tau_1(E_\alpha)} \right\} = \frac{n \gamma (1 - \gamma) |\varphi|^2 m K_\alpha}{N \pi \hbar^3 a^3} \left(N = \frac{F L_z}{a^3} = \frac{\text{Gesamtzahl}}{\text{der Gitterplätze}} \right). \quad (55)$$

Die aus (55) folgende Proportionalität $\frac{1}{\tau_1} \sim \gamma (1 - \gamma)$ wurde auf anderem Wege bereits von Nordheim²⁸⁾ unter Verwendung von Bloch-Funktionen für Metallegierungen, d. h. für Störungen mit großer Volumkonzentration, abgeleitet. Weiter folgt die Beziehung $\frac{1}{\tau_1} \sim \frac{n}{N}$, die sich in voller Übereinstimmung mit den in § 1 besprochenen Theorien von Fuchs²⁾, Dingle³⁾ u. a. befindet, falls nur

$$\tau_1 \gg \tau_0 \quad (56)$$

bzw. $\frac{n}{N} \approx \frac{U_a}{F} = \frac{a}{d}$ genügend klein ist. Das soll jetzt gezeigt werden.

Die Gesamtrelaxationszeit für Gitterschwingungen und Oberflächenstörungen ist nach der Matthiessenschen Regel

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_1}.$$

Daraus ergibt sich für Metalle nach (47) und (55) die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{v e^2 \tau}{m} = \frac{v e^2}{m} \left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_1} \right)^{-1} \approx \sigma_0 \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_1} \right). \quad (57)$$

Alle Relaxationszeiten beziehen sich auf die Fermi-Energie, und $\sigma_0 = \frac{v e^2 \tau_0}{m}$ ist die Leitfähigkeit ohne Oberflächenstörungen. Führen wir noch eine mittlere freie Weglänge $l = \frac{\hbar K_F}{m} \tau_0$ für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ein, so

²⁸⁾ L. Nordheim, Ann. Physik (5) 9, 607 (1931).

ergibt sich nach Einsetzen von (55) in (57)

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{\gamma (1 - \gamma) |\varphi|^2 m^2}{\pi \hbar^4 a^2} \frac{l}{d} \right). \quad (58)$$

Dieser Ausdruck ist mit der von Fuchs²⁾, Dingle³⁾, McDonald und Sarginson²⁹⁾ u. a. für Platte, Kreiszylinder (Draht) bzw. quadratischen Querschnitt abgeleiteten Formel

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{3}{16} p \frac{l}{d} \right) \quad (p = \text{Bruchteil der diffus gestreuten Elektronen}) \quad (59)$$

identisch, wenn man

$$p = \frac{16}{3} \frac{\gamma (1 - \gamma) |\varphi|^2 m^2}{\pi \hbar^4 a^2} \quad (60)$$

setzt. Wählt man z. B. als Störpotential Φ ein abgeschirmtes Coulomb-Potential eines einfach geladenen Ions von der Reichweite der halben Gitterkonstanten, mittelt die Fourier-Transformierte φ über eine Kugel im \mathfrak{R} -Raum, die das gleiche Volumen wie die erste Brillouin-Zone hat, und setzt $a \approx 4,3 \cdot 10^{-8}$ cm, $m = 9,1 \cdot 10^{-28}$ g, sowie den experimentellen Wert $p \approx 1$ (Andrew³⁰⁾ u. a.³¹⁾) ein, so ergibt sich $\gamma \approx 0,7\%$ ³²⁾.

Für kleinere Störungen ergeben sich natürlich entsprechend größere Verunreinigungsgrade.

Aus (54) folgt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit von $[\beta, \mathfrak{k}_z]$ -Zustände in $[\beta', \mathfrak{k}'_z]$ -Zustände für $\mathfrak{k}'_z \neq \mathfrak{k}_z$ völlig unabhängig von k_z ist; insofern kann die Wechselwirkung der Elektronen mit der Oberfläche wie in der alten Theorie als diffuse Streuung aufgefaßt werden. Während aber nach der alten Theorie per Definition $p \leq 1$ sein muß, kann nach unserer Theorie p im Prinzip auch Werte > 1 annehmen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß auf zu starke Wechselwirkung infolge des Auftretens von Oberflächenzuständen und der Ungültigkeit der Störungsrechnung in erster Ordnung unsere Theorie nicht anwendbar ist.

Wir wollen noch den zu (56) entgegengesetzten Fall sehr kleiner Zylinderquerschnitte

$$\tau_1 \ll \tau_0 \quad \text{bzw.} \quad d \ll \frac{p}{s} l \quad (61)$$

betrachten, obwohl dann nach § 2 die Unabhängigkeit der Gitterrelaxationszeit vom Querschnitt nicht mehr gesichert und die Approximation (53) noch roher als im Falle (56) ist. Man erhält gemäß (57) an Stelle von (59)

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{\tau_0}{\tau_1} \right)^{-1} = \sigma_0 \left(1 + \frac{3}{16} p \frac{l}{d} \right)^{-1} \approx \sigma_0 \cdot \frac{5,3}{p} \frac{d}{l}, \quad (62)$$

wenn nur der Hauptterm berücksichtigt wird. Die alte Theorie ergibt für dünne Filme nach Fuchs²⁾

$$\sigma = \sigma_0 \cdot 1,5 \frac{2 - p}{p} \frac{d}{l} \log \frac{2d}{l}, \quad (63)$$

²⁹⁾ D. K. C. MacDonald u. K. Sarginson, Proc. Roy. Soc. London (A) **208**, 223 (1950).

³⁰⁾ E. R. Andrew, Proc. phys. Soc. A **62**, 77 (1949).

³¹⁾ Die Messungen wurden allerdings größtenteils im Bereich tiefer Temperaturen durchgeführt.

³²⁾ s. Diplomarbeit Berlin 1960.

für den kreisförmigen Querschnitt nach Dingle³⁾

$$\sigma = \sigma_0 \cdot 4 \frac{2-p}{p} \frac{d}{l} \quad (64)$$

und für den quadratischen Querschnitt nach McDonald und Sarginson^{2b)}

$$\sigma = \sigma_0 \cdot 4,5 \frac{d}{l} \quad \text{für } p = 1. \quad (65)$$

Während für Filme infolge des logarithmischen Terms in (63) kaum eine Übereinstimmung mit (62) besteht, ist für kreisförmige und quadratische Querschnitte im Falle $p \approx 1$ die Übereinstimmung, sogar bezüglich der Zahlenfaktoren, bemerkenswert gut.

Die Gültigkeit der groben Näherung (53) läßt sich am Beispiel des dünnen Films abschätzen, da bei explizit bekannten Eigenfunktionen diese Näherung nicht notwendig ist. Die Rechnung³³⁾ liefert im Fall $\tau_1 \gg \tau_0$

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - 1,14 \cdot \frac{3}{16} p \frac{l}{d} \right)$$

und im Fall $\tau_1 \ll \tau_0$

$$\sigma \approx \sigma_0 \cdot \frac{1,7}{\sqrt{p}} \sqrt{\frac{d}{l}}.$$

Im ersten Fall tritt also gegenüber (59) nur ein Zahlenfaktor der Größenordnung 1 auf, so daß (53) als annähernd gültig betrachtet werden darf. Im zweiten Fall ist dagegen das Ergebnis von (62) völlig verschieden, also die Näherung (53) unbrauchbar und eine einzelne Untersuchung der verschiedenen Querschnitte erforderlich. Wir betrachten daher die Übereinstimmung von (64) und (65) mit (62) als zufällig.

Bisher haben wir nur die Leitfähigkeit bei Mittelung über alle möglichen Störstellenverteilungen an der Oberfläche berechnet. Eine Rechnung³³⁾ zeigt jedoch, daß

$$M \left\{ \left[\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_1 \right]^2 \right\} - \left[M \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_1 \right\} \right]^2 \ll \left[M \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_1 \right\} \right]^2$$

gilt, woraus folgt, daß die Relaxationszeit τ_1 und damit die Leitfähigkeit von der speziellen Verteilung der Störstellen nahezu unabhängig ist.

Abschließend möchte ich Herrn Prof. Dr. Brauer sowie den Herren Dr. Blankenfeld und Dr. Klose meinen Dank für die Themenstellung sowie zahlreiche wertvolle Diskussionen und Hinweise aussprechen.

Anhang

Um die Näherungen (34), (36), (43) und (46) zu begründen, muß gezeigt werden, daß die Funktionen, bei denen die Mittelwertbildung durch die Δ -Funktion nicht berücksichtigt wird, in Bereichen der Größenordnung $G \sim \frac{(2\pi)^2}{p}$ als annähernd konstant betrachtet werden können. Zunächst wird die Funk-

³³⁾ s. Diplomarbeit Berlin 1960. Ähnliche Rechnungen haben Kohn, Luttinger³⁴⁾ und Greenwood³⁵⁾ für Gitterstörungen mit geringer Volumkonzentration ausgeführt.

³⁴⁾ W. Kohn u. J. M. Luttinger, Physic. Rev. **108**, 590 (1957).

³⁵⁾ D. A. Greenwood, Proc. physic. Soc. (1) **71**, 585 (1958).

tion $\vec{\varphi}(\mathbf{f}) = \frac{\vec{\gamma}}{|\vec{\gamma}|}$ in (34) und (36) untersucht. Die Änderung von $\vec{\varphi}(\mathbf{f})$ in einer Umgebung R von \mathbf{f} ist

$$\delta \vec{\varphi} = \frac{\delta \vec{\gamma}}{|\vec{\gamma}|} - \frac{\vec{\gamma}}{|\vec{\gamma}|^3} (\mathbf{f} \cdot \delta \mathbf{f})$$

und spielt im Integral (33) nur für $|\vec{\gamma}| \sim |\delta \mathbf{f}|$ eine Rolle. Da $|\delta \mathbf{f}| \lesssim \frac{2\pi}{d}$, also von der Größenordnung der langwelligsten möglichen Gitterschwingung in der Querschnittsebene ist, gibt es wegen $d \gg a_i$ nur relativ wenige Schwingungen mit $|\vec{\gamma}| \lesssim \frac{2\pi}{d}$, deren Beitrag zur Summe über ϱ in (33) zu vernachlässigen ist. Entsprechend werden durch die Näherung (36) nur wenige der Matrixelemente (35) merklich verändert, was jedoch bei der Summation über α' in (40) keine Rolle spielt.

Als nächstes betrachten wir die Funktion $\delta(E_\alpha - E_{\alpha'})$ bzw. $\delta(E_\alpha - \frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{R}^2)$ in (41), die als Faktor in der Übergangswahrscheinlichkeit auftritt. Wie aus der Diracschen Störungstheorie bekannt ist, entsteht die δ -Funktion aus dem Ausdruck

$$\frac{1}{\pi} \frac{\sin(E_\alpha - E_{\alpha'})t/\hbar}{E_\alpha - E_{\alpha'}}$$

durch Grenzübergang $t \rightarrow \infty$. Dieser Übergang ist jedoch bei einer endlichen Relaxationszeit τ nicht gerechtfertigt³⁶⁾. In diesem Falle ist der Ausdruck nur für $t \lesssim \tau$ gültig und stellt eine δ -artige Funktion der Breite $\delta E \sim \frac{\pi \hbar}{\tau}$

dar, was einer Energieschale der Dicke $\delta k = \frac{m}{\hbar k \tau} = \frac{\pi}{l}$ im \mathfrak{R} -Raum entspricht. Die δ -Funktion kann also in l -Bereichen der Größenordnung $G \sim \frac{(2\pi)^2}{F}$

bzw. von Durchmesern $\Delta k \sim \frac{\pi}{d}$ als annähernd konstant betrachtet werden, wenn $\delta k \gg \Delta k$ ist. Für die Gültigkeit der Näherung (43) ergibt sich daraus die Bedingung $d \gg l$.

Die Näherung (46) läßt sich in ähnlicher Weise begründen. Die Funktion $\delta(E_\alpha - \zeta)$, die an Stelle von $-\frac{\partial f_0(E_\alpha)}{\partial E}$ in (45) eingesetzt wurde, hat in Wirklichkeit infolge der Temperaturabhängigkeit der Fermi-Verteilung eine Breite $\delta E \approx kT$, die nach Peierls²⁴⁾ größenordnungsmäßig mit \hbar/τ übereinstimmt, so daß wie oben $d \gg l$ die Voraussetzung für die Brauchbarkeit der Näherung (46) ist.

³⁶⁾ Dieses Problem ist im Zusammenhang mit der Anwendbarkeit der Diracschen Störungsrechnung erster Ordnung ausführlich von Lewis³⁷⁾ diskutiert worden.

³⁷⁾ H. W. Lewis, Solid State Physics VII, 353 (1958).

W. Pauli, Sommerfeld-Festschrift 1928, 30.

Berlin, Physikalisch-Technisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. März 1960.

Der Einfluß von Blochwandverschiebungen auf die Dämpfung von Ultraschallwellen in ferromagnetischen Metallen

Von Gerhard Simon

Inhaltsübersicht

Ein Teil der Dämpfung von elastischen Wellen in ferromagnetischen Metallen kann auf die Erzeugung von Wirbelstromwärme bei der Verschiebung von Blochwänden zurückgeführt werden. Dazu wird zunächst untersucht (Abschn. I), welche Arten von Blochwänden sich in anisotropen Einkristallen verschieben können, wenn man als elastische Schwingungen nur ebene Wellen, bei denen die Auslenkungsrichtung entweder parallel oder senkrecht zur Fortschrittingsrichtung ist, zuläßt. Derartige Wellen sind in elastisch anisotropen Kristallen im allgemeinen nur in bestimmten Kristallrichtungen möglich.

In Abschnitt II wird das dynamische Verhalten der Wände und deren Einfluß auf die Dämpfung der Ultraschallwelle abgeschätzt. Dazu wird das Kerstensche Modell zugrunde gelegt, bei dem die Wand an parallelen, äquidistanten Haftlinien festhängt. Da es bei niedrigen Frequenzen eine Rolle spielt, daß die Wände sich in ihrer Bewegung gegenseitig beeinflussen, wird eine Anordnung von parallelen, äquidistanten Wänden behandelt.

Um die Dämpfung auch für große Frequenzen abzuschätzen (Abschnitt III) wird angenommen, daß die Wechselwirkung der Wände miteinander sowie die Festhaltung an den Haftlinien bei genügend großen Frequenzen vernachlässigt werden kann.

In Abschnitt IV werden die so erhaltenen Resultate mit denen anderer Autoren verglichen.

I. Blochwände können durch elastische Spannungen in Bewegung gesetzt werden. Wir wollen hier speziell untersuchen, welche Wände sich in kubischen Einkristallen bei Spannungsverteilungen, wie sie ebene Wellen haben, verschieben. Eine solche Verschiebung findet dann statt, wenn die magnetoelastische Energie zu beiden Seiten der Wand verschieden ist. Es sei $\underline{\alpha}_j$ die Magnetisierungsrichtung vor einer Wand und $\bar{\alpha}_j$ die Magnetisierungsrichtung hinter der Wand; dann ist nach Becker und Döring¹⁾ in einem kubischen Kristall mit magnetostriktiver Anisotropie und bei dem Spannungstensor π_{jk} diese Differenz der magnetoelastischen Energie gegeben durch:

$$\Delta p = \frac{3}{2} \lambda_{100} \{ (\underline{\alpha}_1^2 - \bar{\alpha}_1^2) \pi_{11} + (\underline{\alpha}_2^2 - \bar{\alpha}_2^2) \pi_{22} + (\underline{\alpha}_3^2 - \bar{\alpha}_3^2) \pi_{33} \} \\ + 3 \lambda_{111} \{ (\underline{\alpha}_2 \underline{\alpha}_3 - \bar{\alpha}_2 \bar{\alpha}_3) \pi_{23} + (\underline{\alpha}_3 \underline{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_3 \bar{\alpha}_1) \pi_{31} + (\underline{\alpha}_1 \underline{\alpha}_2 - \bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2) \pi_{12} \}. \quad (1)$$

¹⁾ R. Becker u. W. Döring, *Ferromagnetismus*, Berlin, Springer, 1939, S. 146.

Dabei sind λ_{100} und λ_{111} die Längseffekte der Magnetostriktion in den indizierten Richtungen.

Der Zusammenhang zwischen dem Spannungstensor π_{jk} und dem Dehnungstensor ε_{jk} ist bei kubischen Kristallen durch die drei Elastizitätsmoduln C_1 , C_2 und C_3 gegeben:

$$\begin{aligned}\pi_{jj} &= 2 C_2 \cdot \varepsilon_{jj} + C_1 (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) \\ \pi_{ij} &= 2 C_3 \varepsilon_{ij} \quad i \neq j.\end{aligned}\quad (2)$$

Wir wollen die ebenen Wellen durch den Auslenkungsvektor $k \cdot k_j$ und den Ausbreitungsvektor $u_0 \cdot u_j$ beschreiben, wobei k_j und u_j Einheitsvektoren sind. Die Verzerrungen ε_{ij} sind dann gegeben durch:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{i k u_0}{2} (u_i k_j + u_j k_i). \quad (3)$$

Setzt man nun (2) und (3) in (1) ein, dann erhält man für den „Druck“ auf die Wand:

$$\Delta p = \frac{1}{2} P_0 \cdot i k u_0 \quad (4)$$

$$\begin{aligned}P_0 &= 3 \lambda_{100} C_2 \{ (\underline{\alpha}_1^2 - \bar{\alpha}_1^2) u_1 k_1 + (\underline{\alpha}_2^2 - \bar{\alpha}_2^2) u_2 k_2 + (\underline{\alpha}_3^2 - \bar{\alpha}_3^2) u_3 k_3 \} \\ &+ 3 \lambda_{111} C_3 \{ (\underline{\alpha}_2 \underline{\alpha}_3 - \bar{\alpha}_2 \bar{\alpha}_3) (u_2 k_3 + u_3 k_2) \\ &+ (\underline{\alpha}_3 \underline{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_3 \bar{\alpha}_1) (u_3 k_1 + u_1 k_3) + (\underline{\alpha}_1 \underline{\alpha}_2 - \bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2) (u_1 k_2 + u_2 k_1) \}.\end{aligned}\quad (4a)$$

Der Ausdruck (4a) verschwindet in manchen Fällen. Sowohl die Richtungen $\underline{\alpha}_j$ und $\bar{\alpha}_j$ als auch die Richtungen k_j und u_j können nur gewisse Werte annehmen. Für k_j und u_j ist das der Fall, wenn man nur solche ebenen Wellen zuläßt, bei denen die Auslenkungsrichtung entweder parallel oder senkrecht zur Fortschrittingsrichtung ist. Dann kann k_j nur in einer Würfelkanten-, einer Flächendiagonalen- oder einer Raumdiagonalenrichtung liegen. In Würfelkanten- und in Raumdiagonalenrichtung entarten die beiden Transversalwellen miteinander. Man bekommt so sieben mögliche Ausbreitungsformen. Diese sind in der Tab. 1, Spalte 1 bis 3 aufgeführt.

Wegen der magnetischen Kristallanisotropie liegen die möglichen Magnetisierungsrichtungen $\underline{\alpha}_j$ und $\bar{\alpha}_j$ entweder in einer Raumdiagonalenrichtung (bei negativer Kristallenergie K) oder in einer Würfelkantenrichtung (bei positiver Kristallenergie). Die Differenz der Magnetisierungsrichtungen $\underline{\alpha}_j - \bar{\alpha}_j$ ist eine für die Wand charakteristische Größe, da bei einer Verschiebung der Wand die Magnetisierungsänderung gerade diese Richtung hat. Bei einer Durchbiegung in dieser Richtung würden magnetische Ladungen auftreten, die das Durchbiegen verhindern, was in der dazu senkrechten Richtung nicht der Fall ist. Die Wand ist also in der Richtung $\underline{\alpha}_j - \bar{\alpha}_j$ „steifer“ als in der dazu senkrechten Richtung.

Man kann nun die Wände nach der „steifen“ Richtung b einteilen:

- $K < 0$ acht 180°-Wände mit b in Raumdiagonalenrichtung,
sechs 71°-Wände mit b in Würfelkantenrichtung,
zwölf 109°-Wände mit b in Flächendiagonalenrichtung;
 $K > 0$ sechs 180°-Wände mit b in Würfelkantenrichtung,
zwölf 90°-Wände mit b in Flächendiagonalenrichtung.

Wir bezeichnen die Wände, deren charakteristische Richtungen in den Würfelkanten liegen, mit (x) , (y) , ..., in den Flächendiagonalen mit (xy) , (yz) , ... usf. Da wir nur Aussagen darüber machen werden, ob eine Wand sich überhaupt bewegt, soll das Vorzeichen von b nicht interessieren. Dadurch verringert sich die Zahl der zu untersuchenden Wandsorten auf die Hälfte. Außerdem ist (4a) quadratisch in den α_j und $\bar{\alpha}_j$. Deshalb bewegen die 180° -Wände sich nicht. Eine weitere Vereinfachung ist, daß für $K > 0$ alle gemischten Produkte der α_j verschwinden. All dies zusammengenommen bedeutet, daß man sich auf folgende Wände beschränken kann:

$$K < 0: (x), (y), (z), (xy), (yz), (zx), (x\bar{y}), (y\bar{z}), (z\bar{x}),$$

$$K > 0: (xy), (yz), (zx).$$

In Tab. 1 sind nun in den Spalten 4 und 5 alle diejenigen Wände angegeben, die sich unter dem Einfluß der in den Spalten 1 bis 3 angegebenen Schwingungsformen bewegen.

Aus dieser Tabelle kann man entnehmen, daß die T_{210} -Welle in Nickel ($K < 0$) nach diesen Vorstellungen überhaupt keine Wände verschiebt. Levy und Truell²⁾ haben jedoch im pauschal unmagnetischen Nickeleinkristall festgestellt, daß im Frequenzbereich 10 bis 100 MHz von den drei Schwingungsformen L_{110} , T_{110} und T_{210} gerade die letztere die größte Dämpfung aufweist.

Das wurde in einer früheren Arbeit [Ann. Physik (Leipzig), 7. Folge, Bd. 1, 23 (1958)] zur Begründung genommen, daß in diesem Fall die Dämpfung nicht durch Wandverschiebungen zustande gekommen ist, sondern durch Drehprozesse. Es zeigte sich, daß die Dämpfung durch Drehprozesse in dem betreffenden Frequenzbereich in die gemessene Größenordnung kommen kann, wenn man die Inhomogenität der Wirbelstromverteilung berücksichtigt, die als Folge der inhomogenen Magnetisierungsverteilung im pauschal unmagnetischen Kristall auftritt.

Inzwischen wurde jedoch die Winkelabhängigkeit der Dämpfung im homogen magnetischen Kristall nachgemessen³⁾. Dabei kommen nur Drehprozesse als Dämpfungsursache in Frage. Es ergab sich, daß die theoretisch errechnete Dämpfung eine Größenordnung zu klein war.

II. In einem metallischen Ferromagnetikum werden bei einer Wandverschiebung Wirbelströme erzeugt. Die dadurch entstehende Dämpfung einer Ultraschallwelle soll — zumindest für kleine Frequenzen — für das Kerstense⁴⁾ Modell der zylinderförmigen Wandauslenkung abgeschätzt werden. Dieses Modell besteht aus einer Wand, die an parallelen, äquidistanten Haftlinien („Versetzungen“) festgehalten wird. Die Haftlinien sollen parallel zur steifen Richtung der Wand sein. Wir legen die x -Achse in die steife Richtung und die z -Achse in die Wandnormale. Da bei kleinen Frequenzen die von den anderen Wänden im Kristall erzeugten Magnetfelder noch eine große Reichweite haben, beeinflussen sie sicherlich die Bewegung derjenigen Wand, die betrachtet werden soll. Wir nehmen daher an, daß in z -Richtung in gleichen Abständen L weitere Wände angeordnet sind, die der Wand bei $z = 0$ völlig gleichen, nur daß die Änderung der Magnetisierungsrichtung von Wand zu Wand ihr Vorzeichen ändert.

²⁾ S. Levy u. R. Truell, Rev. mod. Physics **25**, 140 (1953).

³⁾ G. Alers, J. R. Neighbours and H. Sato, J. phys. chem. solids **9**, 21 (1959).

⁴⁾ M. Kersten, Z. angew. Physik **8**, 313, 382, 496 (1958).

Tabelle 1
Durch den Druck von elastischen Wellen verschiebbare Wände. In den Spalten 4 und 5 sind die Wandsorten angegeben (Bezeichnung siehe Text), die sich unter dem Einfluß der in den Spalten 1–3 aufgeführten ebenen elastischen Wellen verschieben (K – Kristallenergie)

1	2	3	4	5
Bezeichnung	Ausbreitungsrichtung der elastischen Wellen	Auslenkungsrichtung der elastischen Wellen	$K < 0$	$K > 0$
L_{100} T_{100}	$(1, 0, 0)$ $(1, 0, 0)$	$(1, 0, 0)$ $(0, d_2, d_3)$ $d_2^2 + d_3^2 = 1$		
L_{110} T_{110} T_{210}^2	$(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$ $(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$ $(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$	$(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$ $(0, 0, 1)$ $(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$	$(x), (yz), (y\bar{z})$ falls $d_2 \operatorname{sgn} \alpha_2 + d_3 \operatorname{sgn} \alpha_3 \neq 0$ $(y), (zx), (z\bar{x})$ falls $d_2 \neq 0$ $(z), (xy), (x\bar{y})$ falls $d_3 \neq 0$	$(xy), (zx)$ — $(yz), (zx)$
L_{111} T_{111}	$(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}})$ $(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}})$ (d_1, d_2, d_3) $d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 = 1$	$(x), (y), (z), (xy), (yz), (y\bar{z}), (zx), (z\bar{x})$ — $(x), (y), (z), (xy), (yz), (zx)$ $(x), (yz), (y\bar{z})$ falls $d_3 \operatorname{sgn} \alpha_3 + d_2 \operatorname{sgn} \alpha_2 \neq 0$ $(y), (zx), (z\bar{x})$ falls $d_3 \operatorname{sgn} \alpha_1 + d_1 \operatorname{sgn} \alpha_3 \neq 0$ $(z), (xy), (x\bar{y})$ falls $d_1 \operatorname{sgn} \alpha_2 + d_2 \operatorname{sgn} \alpha_1 \neq 0$	$(xy), (yz), (zx)$ — (yz) falls $d_2 - d_3 \neq 0$ (zx) falls $d_3 - d_1 \neq 0$ (xy) falls $d_1 - d_2 \neq 0$

Wenn man die Wand in Analogie zu einer gespannten Membran behandelt, bekommt man als Differentialgleichung für die Wandauslenkung f

$$S \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \delta J_x \cdot [H]_{z=0} = p + II. \quad (5)$$

Dabei ist S die Oberflächenspannung, δJ_x die Differenz der x -Komponenten der Magnetisierung, $[H]_{z=0}$ die Summe der Magnetfelder aller Wände einschließlich der betrachteten an deren Ort, p der Druck der elastischen Welle auf die Wand und II die Zusatzkraft, die für die Einhaltung der Randbedingungen sorgt, nämlich daß die Auslenkung an den Stellen $y = n \cdot d$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; d — Abstand der Haftlinien) verschwindet:

$$f(n \cdot d) = 0 \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6)$$

Außerdem ist angenommen, daß die Größen f , H und p von x unabhängig und zeitlich periodisch sind mit der Kreisfrequenz ω . Diese Zeitabhängigkeit wird im folgenden der Einfachheit halber immer weggelassen. Für den Druck p wählen wir die Form

$$p = \Delta p \cdot e^{i k y} \quad (7)$$

Δp ist in (4) angegeben. Das Magnetfeld H muß außerhalb der Wand der Maxwell'schen Gleichung

$$\frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial z^2} - i l^2 H = 0 \quad (8)$$

genügen, wobei

$$l^2 = \kappa \omega \mu \mu_0 \quad (9)$$

durch die spezifische Leitfähigkeit κ und die Permeabilität μ für die Drehprozesse außerhalb der Wand, die hier als isotrop angesetzt ist, gegeben ist. μ_0 ist die absolute Permeabilität.

Die Randbedingungen für das Magnetfeld an der Wand sind:

$$(H)_{z=+0} - (H)_{z=-0} = 0, \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)_{z=+0} - \left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)_{z=-0} = -\kappa \cdot \delta J_x \cdot \frac{\partial f}{\partial t} = i \kappa \omega \delta J_x \cdot f. \quad (11)$$

Die Zusatzkraft II muß aus der Randbedingung (6) bestimmt werden.

Bei genügend großen q kann man mit genügender Genauigkeit die Periodizitätsbedingung:

$$D = q \cdot d = r \cdot \frac{2\pi}{k} \quad (r, q \text{ ganzzahlig}) \quad (12)$$

einführen und dann (5) und (8) durch eine Fourierreentwicklung lösen. Die Einführung von D bedeutet lediglich, daß man eine Länge finden kann, die ein ganzzahliges Vielfaches sowohl von d als auch von der Wellenlänge der elastischen Schwingung ist. Das Resultat muß unabhängig von dieser willkürlich eingeführten Länge sein. Mit dem Ansatz:

$$f = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} f_m \cdot e^{\frac{2\pi i}{D} m \cdot y} \quad (13a)$$

$$H = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} H_m(z) \cdot e^{\frac{2\pi i}{D} m \cdot y} \quad (13b)$$

erhält man für das Magnetfeld die Lösung:

$$H_m(z) = -\frac{i \kappa \omega \delta J_x d}{4 \pi w_m} \cdot f_m \cdot e^{\mp \frac{2 \pi}{d} w_m \cdot z} \quad \text{für } z \gtrless 0 \quad (14a)$$

$$w_m = + \sqrt{\left(\frac{m}{q}\right)^2 + i \cdot \frac{\omega}{\omega_0}} \quad (14b)$$

$$\omega_0 = \frac{4 \pi^2}{\kappa d^2 \mu \mu_0} \quad (14c)$$

In (5) müssen die Magnetfelder für alle Wände in z -Richtung aussummiert werden. Da δJ_x von Wand zu Wand das Vorzeichen wechselt, erhält man

$$[H]_{z=0} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left\{ -\frac{i \kappa \omega \delta J_x d}{4 \pi w_m} \cdot f_m \cdot e^{\frac{2 \pi i}{d} m y} \right\} \cdot \left\{ \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} (-1)^\nu \cdot e^{-\frac{2 \pi}{d} w_m L \cdot |\nu|} \right\} \quad (15)$$

Die Summation über ν läßt sich ausführen und gibt:⁵⁾

$$\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} (-1)^\nu \cdot e^{-\frac{2 \pi}{d} w_m L \cdot |\nu|} = s_m = \frac{1 - e^{-\frac{2 \pi L}{d} w_m}}{1 + e^{-\frac{2 \pi L}{d} w_m}} \quad (15a)$$

Also ist:

$$[H]_{z=0} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left\{ -\frac{i \kappa \omega \delta J_x \delta \cdot s_m}{4 \pi w_m} \cdot f_m \cdot e^{\frac{2 \pi i}{d} m y} \right\} \quad (15)$$

Damit bekommt man für f_m aus (5) nach einiger Rechnung die Lösung

$$f_m = \frac{\Delta p \cdot d^2 \cdot B_m}{S \cdot 4 \pi^2} \cdot \left\{ \frac{B_r}{\sum_{\tau=-\infty}^{+\infty} B_{m+\tau q}} \delta_{r, m+\tau q} - \delta_{m, r} \right\} \quad (16)$$

$$\frac{1}{B_m} = \left(\frac{m}{q}\right)^2 + i \frac{\omega}{\omega_1} \cdot \frac{s_m}{w_m} \quad (16a)$$

$$\omega_1 = \frac{S}{\kappa \delta J_x^2} \left(\frac{2 \pi}{d}\right)^3 \quad (16b)$$

$\delta_{r, \mu}$ ist das Kroneckersymbol.

Nach Becker und Döring⁶⁾ ist die Wirbelstromwärme durch

$$W = -\frac{1}{\text{Volumen}} \cdot \text{Re} \left[\iiint_{\text{Volumen}} (\mathfrak{H}^* \cdot J) dV \right] \quad (17)$$

und das logarithmische Dekrement durch

$$\delta = -\frac{\pi \cdot W}{\omega \cdot U} \quad (18)$$

⁵⁾ Strenggenommen muß man berücksichtigen, daß der Druck der elastischen Schwingung eine Phasenverschiebung von Wand zu Wand hat, wenn die Welle eine Komponente k_z des Fortschreitungsvektors in z -Richtung hat. In diesem Fall bekommt man an Stelle von (15a)

$$s_m = \frac{1 - e^{-\frac{4 \pi L}{d} w_m}}{1 + 2 \cdot \cos k_z L \cdot e^{-\frac{2 \pi L}{d} w_m} + e^{-\frac{4 \pi L}{d} w_m}}$$

⁶⁾ R. Becker u. W. Döring, l. c. S. 360ff.

gegeben, wobei U die Energie der elastischen Schwingung pro Volumen und Schwingungsperiode ist und nach

$$U = \sum_{j,k} \pi_{jk} \varepsilon_{jk} \quad (19)$$

aus (2) und (3) ermittelt werden kann. Man bekommt schließlich für die Dämpfung:

$$\delta = \frac{\pi \kappa \omega}{S^2 \cdot \left(\frac{2\pi}{d}\right)^5 \cdot L} \cdot \frac{(\Delta p)^2}{U} \cdot \frac{1}{2} \sum_{t=-\infty}^{+\infty} \left\{ \operatorname{Re} \frac{s_{r-tq}}{w_{r-tq}} \right\} \cdot |B_{r-tq}|^2 \cdot \left| \frac{B_r}{\sum_{\tau=-\infty}^{+\infty} B_{r+\tau q}} - \delta_{0,t} \right|^2 \quad (20)$$

Durch Einsetzen von s_{r-tq} , w_{r-tq} und B_{r-tq} stellt man fest, daß die Dämpfung δ unabhängig von der willkürlichen Periodizitätslänge q ist, denn r/q ist nach (12) durch das Verhältnis vom Abstand der Haftlinien zu Wellenlänge der elastischen Welle gegeben.

Für sehr kleine Frequenzen läßt sich eine Abschätzung von (20) durchführen. Dann kann man $r = 0$ setzen. Von der Summe ist nur das Glied mit $t = 0$ wesentlich. s_0 kann durch $\frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi L}{d} \cdot w_0$ ersetzt werden, und man erhält schließlich

$$\delta \approx \left(\frac{\zeta(2)}{2}\right)^2 \cdot \frac{\pi \kappa \omega}{S^2 \cdot \left(\frac{2\pi}{d}\right)^4} \cdot \frac{(\Delta p)^2}{U}, \quad \zeta(2) = 1,645, \quad (20a)$$

also ein zur Frequenz proportionales Ansteigen der Dämpfung. Für $(\Delta p)^2/U$ läßt sich größenordnungsmäßig $\lambda^2 \cdot E$ (E — Elastizitätsmodul) setzen.

III. Aus (20) läßt sich das Verhalten der Dämpfung bei hohen Frequenzen schlecht ablesen. Um eine übersichtlichere Formel zu bekommen, nehmen wir an, daß bei genügend großen Frequenzen die Randbedingungen keine Rolle mehr spielen. Zur Verallgemeinerung soll außerdem zugelassen werden, daß die Wand sich auch in x -Richtung durchbiegen kann, wobei magnetische Streufelder auftreten. Unter diesen Umständen lautet die Differentialgleichung für die Wandauslenkung:

$$S \cdot \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right) + \delta (\mathfrak{H} \cdot J) = p \quad (21)$$

mit

$$\delta (\mathfrak{H} \cdot J) = \delta J_x \cdot H_x + J_z \cdot \delta H_z. \quad (22)$$

\mathfrak{H} ist jetzt nur das von der Wand selbst erzeugte Magnetfeld, und es gilt wieder die Maxwellsche Gleichung:

$$\Delta \mathfrak{H} - i \ell^2 \mathfrak{H} = 0. \quad (23)$$

Außer der Stetigkeit der Tangentialkomponenten von G an der Wand hat man die Randbedingungen

$$(E_x)_{z=+0} - (E_x)_{z=-0} = 0 \quad (24)$$

$$(E_y)_{z=+0} - (E_y)_{z=-0} = -\delta J_x \cdot \frac{\partial f}{\partial t} = i \omega \delta J_x \cdot f \quad (25)$$

in Verbindung mit der Gleichung

$$\kappa \mathcal{E} = \text{rot } \mathfrak{S}. \quad (26)$$

Die Lösung lautet in diesem Fall

$$f = \frac{\Delta p \cdot e^{i(k_x x + k_y y - \omega t)}}{S \cdot (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\delta J_x^2}{\mu \mu_0} \cdot \frac{\omega^2 - k_y^2}{2w} + \frac{\delta J_x \cdot J_z}{\mu \mu_0} \cdot i k_x} \quad (27)$$

$$H_x = -\frac{\delta J_x}{\mu \mu_0} \cdot \frac{\omega^2 - k_y^2}{2 \cdot w} \cdot f \cdot e^{\mp w z} \quad \text{für } z \geq 0 \quad (28)$$

mit

$$w = + \sqrt{k_x^2 + k_y^2 - i l^2}. \quad (29)$$

Wir rechnen auch hier nach (16) und (17) die Dämpfung aus und erhalten

$$\delta = \frac{\pi \cdot \delta J_x^2 (\Delta p)^2}{\mu \mu_0} \frac{1}{U} \frac{1}{\Omega} \frac{\left| J m \frac{\omega^2 - k_y^2}{2w} \right|}{\left| S(k_x^2 + k_y^2) + \frac{\delta J_x^2}{\mu \mu_0} \cdot \frac{\omega^2 - k_y^2}{2w} + \frac{\delta J_x \cdot J_z}{\mu \mu_0} \cdot i k_x \right|^2} \quad (30)$$

$1/\Omega$ ist die Wandfläche pro Volumen.

Offensichtlich hängt die Dämpfung jetzt in starkem Maße davon ab, in welcher Richtung die Ultraschallwelle auf die Wand auftrifft. Der krassste Fall ist, daß die Welle senkrecht auftrifft, d. h. $k_x = k_y = 0$. In diesem Fall scheint es jedoch zweifelhaft, ob das Näherungsverfahren der Vernachlässigung der Randbedingungen zulässig ist.

IV. Andere Abschätzungen der Dämpfung von Ultraschallwellen durch Wandverschiebungen wurden von Döring⁷⁾ und von Mason⁸⁾ gemacht.

Döring betrachtet eine Anordnung von äquidistanten 180° -Wänden, die elastisch an ihre Ruhelage gebunden sind und sich starr verschieben. Das Resultat für die Dämpfung ist:

$$\delta = \delta_{\max} \cdot \frac{\frac{\omega}{\omega_2}}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_2}\right)^2}. \quad (31)$$

Dabei ist $\omega_2 \approx 2/\kappa \mu \mu_0 L^2$ und die Permeabilität μ ungefähr gleich $4 J_s^2 \alpha / \mu_0 L$ mit der Festhaltekonstanten α . Die maximale Dämpfung ist $\delta_{\max} \approx \lambda^2 E \mu_0 / J_s^2$.

Von Mason wurde eine andere Abschätzung vorgenommen unter Benutzung von Rechnungen von Williams, Shockley und Kittel⁹⁾.

Diese rechneten die Wirbelstromverluste einer starren Wand aus, die sich mit konstanter Geschwindigkeit durch einen Quader bewegt. Mason setzt eine komplexe Suszeptibilität mit dem Imaginärteil ω/ω_2 an und erhält für ω_2 bis auf einen Zahlenfaktor und mit μ als der Anfangspermeabilität dasselbe Ergebnis wie Döring. Auch die maximale Dämpfung ist bis auf einen Zahlenfaktor dieselbe.

Im Vergleich dazu kann man aus (20) und (30) folgendes ablesen: Bei kleinen Frequenzen steigt nach (20a) die Dämpfung proportional zur Fre-

⁷⁾ W. Döring, Ber. Oberhess. Ges. Nat. und Heilkunde, Gießen **29**, 80 (1958).

⁸⁾ W. P. Mason, Physic. Rev. **83**, 683 (1951).

⁹⁾ H. J. Williams, W. Shockley u. C. Kittel, Physic. Rev. **80**, 1090 (1950).

quenz an und ist wie bei Döring unabhängig vom Abstand L der Wände. Diese Näherung ist richtig, solange die elektromagnetische Eindringtiefe groß gegen L ist. Das Maximum der Dämpfung dürfte wieder wie bei Döring umgekehrt proportional zu L sein, es läßt sich aber nicht so ohne weiteres sagen, wo dieses Maximum liegt. Die Dämpfung hängt außer von den elastischen Konstanten im wesentlichen von der Oberflächenspannung S und dem Abstand d der Haftlinien ab. Bei sehr großen Frequenzen wird in (30) der Term mit der Oberflächenspannung S überwiegen. Da der Zähler dann konstant wird, nimmt die Dämpfung mit $1/\omega^4$ ab, und zwar etwa von der Frequenz ab, bei der der Term mit S mit dem nächsten Term im Nenner von (30) vergleichbar wird. Das ist der Fall bei $\omega_e \approx \delta J_x^2 \cdot c/2 S \mu \mu_0$ (c = Schallgeschwindigkeit). Bei Nickel ist $\omega_e \approx 10^{11}$ Hz. Unterhalb von ω_e gibt es eine weitere kritische Frequenz, bei der sich das Frequenzverhalten der Dämpfung ändert, nämlich wenn $k^2 \approx \kappa \omega \mu \mu_0$ ist, d. h. bei $\omega_k = \kappa c^2 \mu \mu_0$. (Für Nickel liegt ω_k etwa bei 10^8 Hz.) Für $\omega_k < \omega < \omega_e$ nimmt die Dämpfung mit $1/\omega^2$, für $\omega < \omega_k$ nur mit $1/\sqrt{\omega}$ ab.

Um die hier abgeleitete Frequenzabhängigkeit experimentell nachzuprüfen, müßte die Dämpfung an derselben Probe über einen sehr großen Frequenzbereich gemessen werden. Außerdem müßten alle anderen Dämpfungsursachen eliminiert werden, was beides ziemlich schwierig erscheint.

Herrn Prof. Dr. W. Döring danke ich herzlich für zahlreiche eingehende Diskussionen.

Gießen, Institut für theor. Physik.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1960.

Hall-Effekt und Widerstand in der Eisen-Kobalt-Reihe

Von Werner Jellinghaus und Miguel Pedro de Andrés

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Messungen des Widerstandes, des außerordentlichen und des ordentlichen Hall-Effektes; Erörterung, Analogien mit den Legierungsreihen FeNi und NiCr.

Die drei Metalle der Eisengruppe, Eisen, Kobalt und Nickel folgen im periodischen System der Elemente unmittelbar aufeinander. Bei Nickel ist die 3d-Schale sehr weitgehend mit Elektronen aufgefüllt; die Zahl der unbesetzten Plätze in der 3d-Schale ist gleich der Zahl der Elektronen in der 4s-Schale. Für Eisen und Kobalt ist die Zahl der unbesetzten Plätze in der 3d-Schale unter allen Umständen größer als die Zahl der mit Elektronen besetzten Plätze in der 4s-Schale; man erwartet daher, daß der Elektrizitäts-transport wenigstens zum Teil durch Löcherleitung erfolgt. Bei Eisen wird diese Erwartung durch das positive Vorzeichen der Hallkonstante R_0 bestätigt. Bei Kobalt dagegen ist ebenso wie bei Nickel das Vorzeichen der Hallkonstante R_0 negativ, was auf ein Überwiegen der Elektronenleitung schließen läßt. In der Reihe der leichten Platinmetalle findet sich Ähnliches¹⁾. Das dem Nickel entsprechende Palladium hat einen negativen Hall-Effekt und das dem Eisen entsprechende Ruthenium einen positiven. Der Hall-Effekt des zwischen Ru und Pd stehenden Rhodiums ist jedoch noch positiv im Gegensatz zu Kobalt.

Das Auftreten ausgedehnter, bei hohen Temperaturen sogar lückenloser Misch-

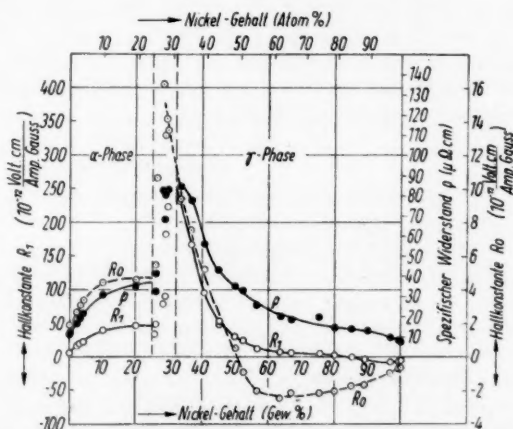


Abb. 1. Spezifischer Widerstand und Hallkonstanten in der Eisen-Nickel-Reihe

¹⁾ P. O. Gehlhoff, E. Justi u. M. Kohler, Z. Naturforschung 5a, 16 (1950).

kristallreihen in den Zweistoffsystemen Eisen—Nickel, Eisen—Kobalt und Kobalt—Nickel gibt die Möglichkeit, die Veränderungen im Leitungsmechanismus, die bei dem Ersatz einer Atomart durch die andere auftreten, schrittweise abzutasten. In dem Zweistoffsystem Eisen—Nickel, dessen Hall-Effekt bereits untersucht wurde²⁾, gibt es einen Bereich raumzentrierter Mischkristalle, ein Zweiphasenfeld $\alpha + \gamma$ und den großen Konzentrationsbereich der flächenzentrierten γ -Mischkristalle von 30 bis 100% Ni. An der eisenreichen Grenze dieses Bereichs bei 30% Ni sind Curietemperatur und Magnetisierung niedrig; mit steigendem Nickelgehalt nehmen beide merklich zu. Der spezifische Widerstand und die Hallkonstanten R_0 und R_1 dagegen fallen; Abb. 1. R_1 fällt zwischen 30 und 45% Ni um etwa 80%; bei 82% Ni geht R_1 durch Null. Die Hallkonstante R_0 ist bei 30% Ni verhältnismäßig groß und positiv; der Nulldurchgang erfolgt bei rund 50 At.-% Ni, dann durchläuft R_0 ein Minimum bei etwa 66% Ni und steigt darauf langsam zu dem immer noch negativen Wert des reinen Nickels an. Es ist bemerkenswert, daß beide Hallkonstanten sich innerhalb des Mischkristallgebietes stetig ändern und ihr Vorzeichen wechseln, was aber bei verschiedenen Konzentrationen geschieht. Es besteht demnach kein Anlaß, den Vorzeichenwechsel einer Änderung des Kristallgitters zuzuschreiben. Wir werden sehen, daß sich im System Eisen—Kobalt ähnliche Erscheinungen finden.

Das Zustandsschaubild des Systems Eisen—Kobalt ist mehrfach bearbeitet worden; eine Übersicht des derzeitigen Standes der Kenntnisse findet sich bei M. Hansen und K. Anderko³⁾. Magnetische Sättigung, Curiepunkte und elektrische Widerstände der Legierungsreihe sind ebenfalls bekannt. Für die Untersuchung des Leitungsmechanismus und seiner Veränderung bei stetigem Ersatz der Eisenatome durch Kobalt interessiert insbesondere der ausgedehnte Konzentrationsbereich der kubisch raumzentrierten α -Mischkristalle von 100% Fe bis etwa 25% Fe 75% Co. Der Mischkristall mit 50 At.-% Co erfährt bei 730 °C eine Überstrukturumwandlung; es entsteht eine geordnete Phase mit CsCl-Struktur. Auf das α -Mischkristallfeld folgen nach hohen Co-Gehalten hin das Zweiphasengebiet $\alpha + \gamma$, das γ -Einphasenfeld, das Zweiphasenfeld $\gamma + \epsilon$ und schließlich das Einphasenfeld der kobaltreichen, hexagonalen ϵ -Mischkristalle.

Probenherstellung

In der vorliegenden Arbeit wird ein erster Überblick zum Hall-Effekt der Eisen—Kobalt-Legierungen gegeben.

Da der Hall-Effekt ähnlich wie der elektrische Widerstand durch Mischkristallbildung des untersuchten Stoffs mit Begleitelementen stark verändert wird, war es wichtig, reinste Ausgangsstoffe zu verwenden. Kobalt stand als Metallpulver mit 98,84% Co zur Verfügung; die Nebenbestandteile waren Nickel (0,50%) und Sauerstoff (0,40%) ferner (nach Angaben des Herstellers H. C. Starck, Goslar a. H.) 0,008% Cu; 0,045% Fe; 0,009% Mn; 0,04% Na₂O; 0,05% CaO; 0,01% MgO; 0,02% C; 0,024% SiO₂; 0,02% S. Eisen wurde als Carbyonleisen eingesetzt. Die Mehrzahl der Legierungen wurde durch

²⁾ W. Jellinghaus u. M. P. de Andrés, Ann. Physik [7] 5, 187/99 (1960).

³⁾ M. Hansen u. K. Anderko, Constitution of binary alloys, McGraw Hill Book Co., New York 1955, S. 471/74.

48stündiges Sintern bei 1350 °C hergestellt, bis auf etwa 3 mm Stärke warmgewalzt und mit zahlreichen Zwischenglühungen zu Bändern von rund 0,3 mm Stärke ausgewalzt. Die Einsatzgewichte für das Sintern lagen zwischen 100 und 300 Gramm. Die Verformungsschwierigkeiten im Legierungsbereich um 50% Co herum sind bekannt. Da das Hilfsmittel des Manganzusatzes aus dem genannten Grunde vermieden werden sollte, wurde auf die Legierung mit 50% Co verzichtet. Die nächst benachbarten Legierungen mit 40 und 60% Co wurden auf dem Wege des Vakuumschmelzens hergestellt und nur bis zur Stärke von 2 mm gewalzt. Der Einfluß der Überstruktur auf den Hall-Effekt mußte beiseite gelassen werden. Die Probenherstellung vom Pulvergemisch bis zum meßfertigen Streifen war ohnehin sehr zeitraubend, so daß die Zahl der Legierungen beschränkt bleiben mußte. Bei dem gesinterten eisenfreien Kobalt gelang nur das Warmwalzen; beim Versuch des Kaltwalzens zerbrachen die Proben. Schließlich wurden warmgewalzte Proben von 2 bis 3 mm Stärke auf 0,3 mm heruntergeschliffen.

Die Analysen wurden an den Sinterlingen oder den Schmelzblöckchen vor dem Walzen ausgeführt; Tab. 1. Kohlenstoff war nur noch in der Größenordnung von Tausendsteln eines Prozentes vorhanden. Durch die Wasser-

Tabelle 1
Zusammensetzung der Eisen-Kobalt-Legierungen

Werkstoffe	C %	Si %	Mn %	Ni %	Fe %	Co %	Herstellungsart
5 Co 95 Fe	0,004	0,01	0,01	0,1	94,7	5,14	Sinterprobe
11 Co 89 Fe	0,0015	0,01	0,01	0,2	88,7	11,08	Sinterprobe
20 Co 80 Fe	0,002	0,01	0,01	0,1	76,4	23,5	Sinterprobe
30 Co 70 Fe	0,0015	0,02	0,01	0,26	70,2	29,51	Sinterprobe
40 Co 60 Fe	0,003	0,002	0,01	0,27	59,8	39,91	Schmelze
60 Co 40 Fe	0,01	0,005	0,01	0,39	39,4	60,18	Schmelze
72 Co 28 Fe	0,002	0,035	0,01	0,43	23,8	70,73*)	Sinterprobe
80 Co 20 Fe	0,003	0,01	0,04	0,52	19,63	79,8*)	Sinterprobe
95 Co 5 Fe	0,003	0,01	0,01	0,44	5,39	94,15*)	Schmelze
100 Co	0,006	0,05	0,01	0,61	0,27	99,06*)	Sinterprobe
100 Fe	0,002	—	—	0,04	—	—	Karboneisen

*) In Legierungen von 70% aufwärts ist Co aus der Differenz von 100% und der Summe der analytisch erfaßten Bestandteile errechnet worden.

stoffglühung wird der C-Gehalt noch kleiner. Sauerstoff wurde nicht bestimmt, dürfte aber auch nicht höher liegen; die stärkste unbeabsichtigte Beimengung ist Nickel. Tab. 2 gibt die Wärmebehandlung an. Nur bei 40 und 60% Co wurde, um das Eintreten der Überstrukturumwandlung zu vermeiden, auf eine Wärmebehandlung nach der letzten Bearbeitung verzichtet.

Widerstandsmessungen

Der Verlauf des elektrischen Widerstands im Zweistoffsystem Eisen-Kobalt ist in den Grundzügen aus der Untersuchung von A. Kussmann, B. Scharnow und A. Schulze⁴⁾ bekannt. Durch Kobaltzusatz zum Eisen wird der Widerstand bis zu einem in der Nähe von 18% Co liegenden Höchst-

⁴⁾ A. Kussmann, B. Scharnow u. A. Schulze, Z. techn. Physik **13**, 449/60 (1932).

wert vergrößert; bei weiterem Co-Zusatz erfolgt ein steiler Abfall bis zu einem Minimum in der Nähe von 50 At-% Co (51,4 Gew.-%). Hier liegt der Widerstand unter dem des Eisens.

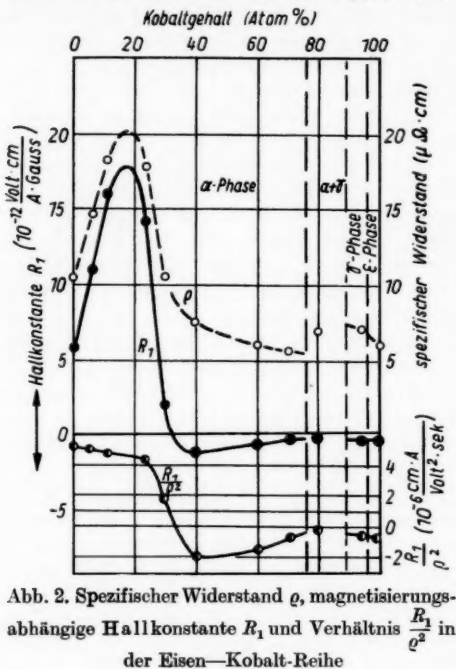


Abb. 2. Spezifischer Widerstand ρ , magnetisierungsabhängige Hallkonstante R_1 und Verhältnis $\frac{R_1}{\rho^2}$ in der Eisen-Kobalt-Reihe

Im Gebiet der kobaltreichen, kubisch flächenzentrierten Mischkristalle findet sich ein zweiter Höchstwert des Widerstands. Die neuen Widerstandsmessungen (Abb. 2) ergaben ebenfalls einen Höchstwert in der Nähe von 18% Co. Oberhalb von 24% Co fand sich ein starker Abfall des Widerstands; die Kurve verläuft monoton fallend bis zur Grenze des Zweiphasenfeldes $\alpha + \gamma$; ein Minimum bei 50 At-% wurde nicht gefunden. Im Durchschnitt ergaben sich die spezifischen Widerstände kleiner als früher, was angesichts der größeren Anteile von Kohlenstoff (0,02 bis 0,10%) und Mangan (0,2 bis 1,2%) in den von Kussmann, Scharnow und Schulze untersuchten Legierungen zu erwarten war.

Der magnetisierungsabhängige Hall-Effekt

Die Messungen zum Hall-Effekt wurden in der gleichen Weise, wie kürzlich bei den Eisen-Nickel-Legierungen beschrieben, ausgeführt. Die Änderungen

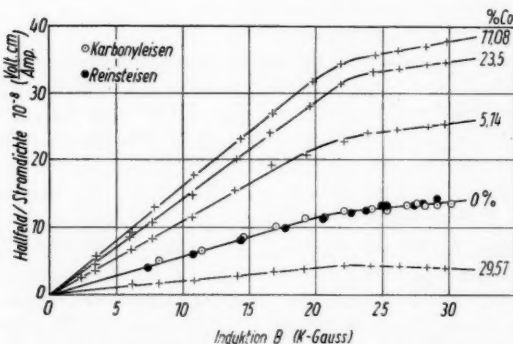


Abb. 3. Hallfeldkurven der eisenreichen Legierungen

im Hall-Effekt des Eisens durch kleine Zusätze von Kobalt sind kleiner, entsprechen aber im übrigen (Abb. 3) den Änderungen in der Eisen-Nickel-Reihe. Die Hallfeld-Kurven werden steiler, die Hallkonstanten R_1 entsprechend größer. Aber schon bei 18% Co wird ein Höchstwert überschritten; die Hallfeld-Kurven werden wieder

Tabelle 2
Wärmebehandlung und Röntgenbefund der Kobalt-Eisen-Legierungen

Kobaltgehalt		Wärmebehandlung		Röntgenbefund
Gew.-%	Atom.-%			
0	0	Karbonsyleisen.	2 h 1150 °C (H ₂) Ofenabkühlung (∼ 8 °C/min).	
5,14	4,9	Sinterprobe	2 h 1150 °C (H ₂) Ofenabkühlung (∼ 8 °C/min).	
11,08	10,56	Sinterprobe	2 h 1150 °C (H ₂) Ofenabkühlung (∼ 8 °C/min).	
23,5	22,51	Sinterprobe	2 h 1150 °C (H ₂) Ofenabkühlung (∼ 8 °C/min).	
29,51	28,41	Sinterprobe	2 h 1150 °C (H ₂) Ofenabkühlung (∼ 8 °C/min).	
39,91	38,65	Vak. Schmelze.	Wärmegewalzt (Walztemperatur 850 °C) bis etwa 2 mm Dicke (Luftabkühlung). Probe durch Schleifen hergestellt.	
60,18	58,4	Vak. Schmelze.	Wärmegewalzt (Walztemperatur 850 °C) bis etwa 2 mm Dicke (Luftabkühlung). Probe durch Schleifen hergestellt.	
70,73	69,62	Sinterprobe.	2 h 800 °C (H ₂) Ofenabkühlung (∼ 5 °C/min).	(100% α-Phase)
79,8	78,9	Sinterprobe.	2 h 800 °C (H ₂) Ofenabkühlung (∼ 5 °C/min).	(50/50 α, γ-Phase)
94,15	93,8	Vak. Schmelze.	2 h 1150 °C (H ₂) Ofenabkühlung (∼ 8 °C/min).	(100% γ-Phase)
99,06	99,1	Sinterprobe.	2 h 1150 °C (H ₂) Ofenabkühlung (∼ 8 °C/min).	(100% ε-Phase)

Tabelle 3
Hallkonstante, elektrischer Widerstand und Magnetisierung der Eisen-Kobalt-Legierungen

Co-Gehalt		$\frac{R_H}{A}$ (Volt · cm)	B (Am Schnitt- punkt) (Gauß)	R_1 (Volt · cm) A. Gauß	R_0 (Volt · cm) A. Gauß	ϱ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	$\frac{R_1}{\varrho^2}$ ($\frac{\text{cm} \cdot A}{\text{Volt}^2 \cdot \text{Sek.}}$)	M ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Volt sek.}}$) ²
Gew.-%	Atom.-%							
0	0	8,92 · 10 ⁻⁸	20625	5,83 · 10 ⁻¹²	1,41 · 10 ⁻¹²	10,50	5,29 · 10 ⁻⁴	94,3
5,14	4,9	18,3 · 10 ⁻⁸	21200	10,94 · 10 ⁻¹²	2,52 · 10 ⁻¹²	14,66	5,09 · 10 ⁻⁴	83,3
11,08	10,56	26,4 · 10 ⁻⁸	21600	16,07 · 10 ⁻¹²	3,75 · 10 ⁻¹²	18,21	4,83 · 10 ⁻⁴	30,1
23,5	22,51	26,2 · 10 ⁻⁸	22850	14,21 · 10 ⁻¹²	2,68 · 10 ⁻¹²	17,82	4,47 · 10 ⁻⁴	60,0
29,51	28,41	6,03 · 10 ⁻⁸	22400	2,03 · 10 ⁻¹²	-0,38 · 10 ⁻¹²	10,58	1,815 · 10 ⁻⁴	24,2
39,91	38,65	-1,34 · 10 ⁻⁸	23000	-1,12 · 10 ⁻¹²	-0,51 · 10 ⁻¹²	7,52	-1,98 · 10 ⁻⁴	-64,1
60,18	58,4	+1,16 · 10 ⁻⁸	21100	-0,56 · 10 ⁻¹²	-1,07 · 10 ⁻¹²	6,04	-1,53 · 10 ⁻⁴	-208,5
70,73	69,62	+1,48 · 10 ⁻⁸	20550	-0,26 · 10 ⁻¹²	1,08 · 10 ⁻¹²	5,61	-0,89 · 10 ⁻⁴	-243,8
79,8	78,9	+1,16 · 10 ⁻⁸	20450	-0,16 · 10 ⁻¹²	0,61 · 10 ⁻¹²	6,95	-0,327 · 10 ⁻⁴	-83,7
94,15	93,8	+1,34 · 10 ⁻⁸	20300	-0,30 · 10 ⁻¹²	-0,94 · 10 ⁻¹²	7,04	-0,605 · 10 ⁻⁴	-134,6
99,06	99,1	+1,8 · 10 ⁻⁸	19500	-0,27 · 10 ⁻¹²	-1,28 · 10 ⁻¹²	6,05	-0,738 · 10 ⁻⁴	-248,5

flacher; die Hallkonstanten R_1 werden kleiner und gehen (nach Interpolation) bei etwa 33% Co durch Null. Zwischen 40 und 100% Co sind die Hallkonstanten R_1 negativ und andererseits im Absolutbetrag merklich kleiner

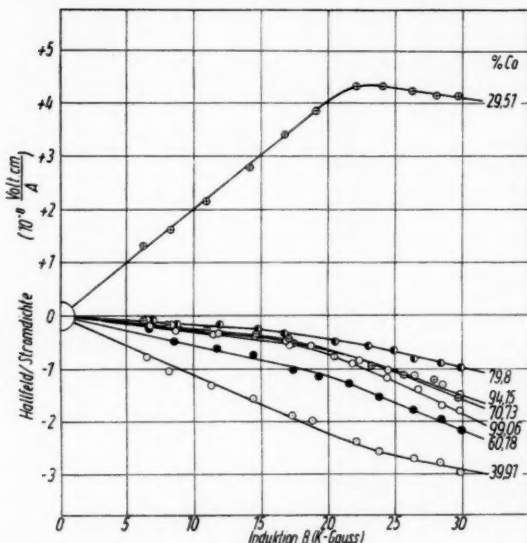


Abb. 4. Hallfeld-Kurven der Co-reichen Legierungen

als die der eisenreichen Legierungen; vgl. Abb. 2. Die Hallfeld-Kurven der kobaltreichen Legierungen (Abb. 4) sind entsprechend mit einem kleineren Ordinatenmaßstab gezeichnet als Abb. 3.

Die Verknüpfung zwischen der Konstante R_1 und dem spezifischen Widerstand ist für die eisenreichen Legierungen aus Abb. 2 ohne weiteres ersichtlich. Die in engen Legierungsgrenzen bisweilen erfüllte Beziehung $R_1/\varrho_n = c^5$ wurde versuchsweise mit $n = 2$ angesetzt. Von 0 bis 23% Co ist diese Bedingung wenigstens

in grober Näherung erfüllt; Abb. 2. Für den mittleren Abschnitt der Legierungsreihe, in dem der Hall-Effekt das Vorzeichen wechselt, läßt sich kaum etwas sagen; zwischen 70 und 100% Co erhält man wesentlich kleinere negative Verhältniszahlen von annähernd übereinstimmender Größe. In der oben zitierten Untersuchung an Eisen-Nickel-Legierungen ist in Anlehnung an fremde Arbeiten als Hall-Widerstand der Teil des Hall-Effekts definiert worden, der sich aus der Extrapolation des im Sättigungsgebiet gemessenen Hallfeldes auf die Induktion Null ergibt. Nach Tab. 3 finden sich auf der eisenreichen Seite positive Werte und ein Maximum bei etwa 18% Co; bei höheren Co-Gehalten sinkt die Kurve und unterschreitet Null; von 52% Co an werden die Hall-Widerstände wieder schwach positiv. Der positive Betrag von ϱ_{Hs} bei negativen Werten von R_1 ergibt sich daraus, daß R_0 ebenfalls negativ und der Absolutwert von R_0 größer als der von R_1 ist.

Der ordentliche Hall-Effekt

Die Konstante R_0 gibt die Neigung der Hallfeld-Kurve innerhalb der Sättigung an. Der Gang der R_0 -Werte als Funktion des Kobaltgehalts (Abb. 5) hat im System Eisen-Kobalt weit größere Ähnlichkeit mit dem

⁵⁾ R. Karplus u. J. M. Luttinger, Physic. Rev. **95**, 1154 (1954); C. Kooi, Physic. Rev. **95**, 883 (1954).

Gang der R_1 -Werte, als dies im System Eisen-Nickel der Fall ist. Auch R_0 wird durch Kobaltzusatz zum Eisen vergrößert und erreicht, soweit man dies aus den wenigen Meßpunkten ablesen kann, bei etwa dem gleichen Kobaltgehalt wie R_1 einen Höchstwert. Auf den Höchstwert folgt ein steiler Abfall und ein Nulldurchgang bei rund 27% Co, also bei kleinerem Gehalt als im Falle von R_1 . Nach höheren Co-Gehalten hin verläuft die R_0 -Kurve schwach fallend zu stärker negativen Werten. Im Zweiphasengebiet $\alpha + \gamma$ findet sich ein R_0 -Wert, der etwas oberhalb der benachbarten Meßpunkte, aber immer noch auf der negativen Seite liegt. Über diesen Punkt soll wegen des heterogenen Charakters der Legierung nicht diskutiert werden. Der tiefste Punkt der R_0 -Kurve liegt bei dem nahezu reinen Kobalt, welches aber noch 0,27% Fe und 0,61% Ni enthält.

In der Eisen-Nickel-Reihe war aus den Messungen von R_0 und ϱ eine Größe M abgeleitet worden, welche dazu diente, den Hall-Effekt in einen Anteil der Löcherleitung und einen Anteil der Elektronenleitung zu verlegen. In Anlehnung an eine Theorie von E. H. Sondheimer⁶⁾ war dort eine Formel angegeben worden:

$$\frac{R_0 \cdot A}{c^2 \cdot e \cdot N_L \cdot D} = n_h v_h^2 - n_e v_e^2 = M.$$

A = mittleres Atomgewicht der Legierung;
 e = Ladung eines Elektrons; N_L = Loschmidt's Zahl; D = Dichte; n_h = mittlere Zahl der Löcher pro Atom; v_h = Beweglichkeit der Löcher; n_e = mittlere Zahl der Elektronen pro Atom; v_e = Beweglichkeit der Elektronen.

Diese Funktion M wurde über dem Co-Gehalt der Legierungen aufgetragen: Abb. 6. M ist bei reinem Eisen positiv und wird durch den Co-Zusatz kleiner. Die Abnahme zwischen 0 und 23% Co ist viel kleiner als zwischen 23 und 30%; der Nulldurchgang liegt bei etwa 27%. Bei 70% Co sinkt die Kurve noch sehr viel weiter. Für 70% und für nahezu 100% Co sind die M -Werte fast gleich. Im Zweiphasengebiet $\alpha + \gamma$ und bei 94% Co finden

Werte, die höher, aber noch immer unter Null liegen. Auch hier bei M scheint es nicht sinnvoll, für mehrphasige Legierungen die Funktionswerte

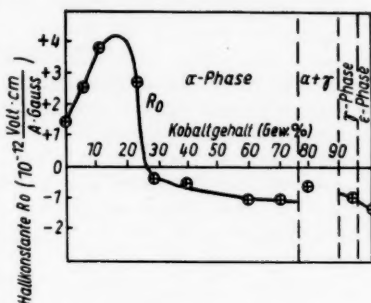


Abb. 5. Hallkonstante R_0 der Eisen-Kobalt-Reihe

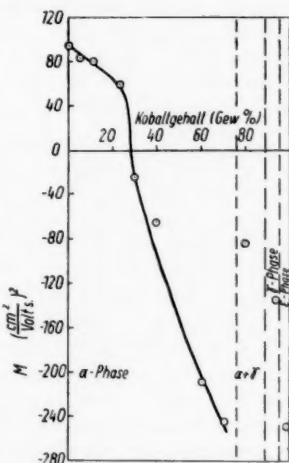


Abb. 6. Die Funktion M in der Eisen-Kobalt-Reihe

⁶⁾ E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. London A 193, 484 (1948).

zu diskutieren, solange über die Hallkonstante R_0 mehrphasiger Legierungen keine genauere Kenntnis oder Vorstellung besteht. Der (negative) Betrag der Größe M für nahezu reines Kobalt ist etwa $2\frac{1}{2}$ mal so groß wie der Absolutbetrag von M für reines Eisen.

Erörterung der Ergebnisse

Die Wirkung kleiner Kobaltzusätze auf die Hall-Konstanten des Eisens ist der des Nickels ähnlich, aber zahlenmäßig kleiner. Dies Verhalten erinnert an die Lindesche Regel über die atomare Widerstandserhöhung in Mischkristallreihen⁷⁾. Nach F. Pawlek und K. Reichel⁸⁾ ist die atomare Widerstandserhöhung von Eisen durch Zusatz der Elemente Kobalt, Nickel oder Kupfer ungefähr proportional dem Quadrat der Differenz der Ordnungszahlen, $(Z_{Me} - Z_{Fe})$.

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = c \cdot (Z_{Me} - Z_{Fe})^2.$$

Bei dem Hall-Effekt ist die Abhängigkeit der atomaren Änderungen von den Ordnungszahlen kleiner als bei dem Widerstand; die Beziehung der Hallkonstanten zur Differenz der Ordnungszahlen ist ungefähr linear. Weitere Ergebnisse aus anderen Legierungsreihen des Eisens mit Nachbarelementen werden demnächst bekanntgegeben.

Die Hallkonstanten R_1 bleiben auch in der Nähe der Maxima, also um 18% Co herum, merklich kleiner als in der raumzentrierten Mischkristallreihe des Systems Eisen-Nickel; die Konstanten R_0 der raumzentrierten Reihen dagegen kommen sich bei etwa 20% Co bzw. Ni ziemlich nahe. Hallkonstanten von ähnlich hohem Betrage wie bei den flächenzentrierten FeNi-Legierungen mit 30 bis 40% Ni treten im System FeCo nicht auf.

Außer den Höchstwerten von ρ , R_1 und R_0 findet sich bei etwa 17 bis 20% Co auch ein Höchstwert der Gitterkonstanten^{9) 10)}. Bei höheren Co-Gehalten erfolgen bei allen vier Größen starke Abnahmen; R_0 wechselt das Vorzeichen bei 27% Co; R_1 wird oberhalb von 32% negativ. Ein Zusammenhang mit einer Phasenumwandlung ist weder für die Höchstwerte der genannten Größen noch für die Nulldurchgänge zu erkennen. Die geschilderten Erscheinungen dürften aber eine gemeinsame Ursache haben, nämlich den Übergang von einem Legierungsbereich mit merklichem Löcherleitungsanteil zur überwiegenden Elektronenleitung.

In der Eisen-Nickel-Reihe sind entsprechende Maxima nicht feststellbar, weil man nicht in der Lage ist, die Eigenschaftskurven der raumzentrierten oder der flächenzentrierten Mischkristallreihe in das Zweiphasengebiet $\alpha + \gamma$ zu extrapolieren. Ferner entsteht ein Unterschied dadurch, daß in dem Legierungsbereich von 18 bis 30% Co, d. h. in dem Gebiet des steilen Abfalls

⁷⁾ J. O. Linde, Ann. Physik **15**, 219/48 (1932).

⁸⁾ F. Pawlek u. K. Reichel, Metall **12**, 1/6 (1953).

⁹⁾ W. C. Ellis u. E. S. Greiner, Trans. Amer. Soc. Met. **29**, 415/34 (1941).

¹⁰⁾ J. W. Rodgers u. W. R. Maddocks, Second Report of the Alloy Steels Research Committee 1939, S. 167.

von R_1 und R_0 , die Curietemperaturen hoch über der Meßtemperatur (20 °C) liegen, während sie bei den FeNi-Legierungen von 30% Ni und mehr tief liegen. Dieser Unterschied ist vermutlich sehr wichtig. Denn es ist nicht ohne weiteres einzusehen, warum in der Eisen-Kobalt-Reihe die Elektronenleitung schon bei etwa 70% Co das Übergewicht erhält, während bei den Eisen-Nickel-Legierungen 50 At-% des Elements mit der höheren Ordnungszahl benötigt werden. In Elektronenzahlen umgerechnet, würde die erste Zusammensetzung 26,3 Elektronen pro Atom, die zweite aber 27,0 Elektronen pro Atom entsprechen. Es ist durchaus denkbar, daß die oben gegebene Beschreibung der Elektrizitätsleitung im System FeNi nur für die Temperatur 20 °C gilt; bei tieferer Meßtemperatur würde der Abstand vom Curiepunkt größer sein; vielleicht würde unter dieser Bedienung die Elektronenleitfähigkeit schon bei Ni-Gehalten unter 50 At-% in den Vordergrund treten. Dieser Gesichtspunkt der Veränderung von R_0 in der Nähe der Curietemperatur wurde schon früher diskutiert und kürzlich wieder von S. Foner, E. E. Allison und E. M. Pugh¹¹⁾ bei der Legierung Ni_3Mn herangezogen.

In diesem Zusammenhang ist auch die Legierungsreihe Nickel-Chrom zu nennen. Hier findet bei Zusatz von Chrom zu Nickel noch innerhalb der nickelreichen Mischkristallreihe ein Übergang zu einem positiven Vorzeichen der Hallkonstante statt. Nach der Darstellung von H. E. Schmidt¹²⁾ ist bei etwa 10% Cr ein Maximum mit negativem Betrage der Hallkonstante anzunehmen. Dieser Fall hat mit den eisenreichen Legierungen der Reihe FeCo die Vergrößerung der Hallkonstante des Grundmetalls bei kleinen Zusätzen und das Überschreiten eines Maximums sowie den Vorzeichenwechsel der Hallkonstante bei stärkeren Zusätzen gemeinsam. Das Maximum und der Vorzeichenwechsel finden in beiden Fällen in homogenen Mischkristallreihen statt.

Foner, Allison und Pugh haben auch über den Hall-Effekt der Legierung 50 At-% Fe 50 At-% Co berichtet; der Einfluß der Überstrukturumwandlung auf R_0 ist klein. Unter dieser Voraussetzung sollte man aus den hier vorgelegten Messungen einen R_1 -Wert für die nicht untersuchte Legierung mit 50 At-% Co durch Interpolation gewinnen können. Diese Rechnung liefert abgerundet $R_0 = -0,8 \cdot 10^{-12} \text{ V cm/Gauß A}$, wogegen Foner, Allison und Pugh etwa $-1,2 \cdot 10^{-12}$ angeben; R_1 würde sich durch Interpolation zu etwa $-1 \cdot 10^{-12}$ berechnen, während die Angaben von Allison zu einem schwach positiven Wert führen. Nach eigenen, noch unveröffentlichten Messungen an FeCr-Legierungen dürfte der Unterschied in R_1 durch den Chromgehalt der von Allison benutzten Legierung (0,75% Cr) zu erklären sein.

Zusammenfassung

Bei Messungen des elektrischen Widerstands und der Hallkonstanten an sehr reinen FeCo-Legierungen wurden Höchstwerte von R_1 und R_0 bei etwa 18% Co gefunden. Bei höherem Co-Gehalt fällt der Widerstand stark ab;

¹¹⁾ S. Foner, E. E. Allison u. E. M. Pugh, *Physic. Rev.* **109**, 1129/33 (1958).

¹²⁾ H. E. Schmidt, *Z. Metallkunde* **49**, 113/23 (1958).

die Hallkonstanten R_0 und R_1 werden schon dicht über 27 bzw. 32% Co negativ. Oberhalb 30% Co scheint die Elektronenleitung vorzuherrschen.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung ihrer Arbeit.

Düsseldorf, Max-Planck-Institut für Eisenforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1960.

Zum Umschlag Glimmentladung-Bogen an leicht verdampfenden Kathoden¹⁾

Von *Rudolf Arndt*

Mit 16 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Der Übergang von normalen N_2 -Hochdruckglimmentladungen an Cu-, Ag-, Ni- und Au-Kathoden und anomalen He-Niederdruckglimmentladungen an Hg-Kathoden in den Bogen wird mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kathodenmetalle verglichen. Cu_2O -Teilchen in Cu, die Wasserstoffkrankheit in Cu und Ag, nicht einheitliche Oxydschichten auf Cu, Ni und Hg sowie Isolierteilchen aus Glas können die Übergänge einleiten. Ebenso werden sie durch bloße Gegenwart oder Explosion von Teilchen aus Hg- N_2 -Verbindungen auf Hg eingeleitet. Einheitliche Oxydschichten sowie die Wasserstoffbeladung von Ni- und Hg-Kathoden begünstigen die Bogenbildung nicht. Aus der Kegelbildung auf Ag, der Stabilität von Hg- N_2 -Verbindungen, wie aus einigen Versuchen mit Glasfäden auf Hg wird geschlossen, daß auch die mikroskopische Feldverzerrung durch Aufladung kleinster Isolierteilchen auf der Kathode Übergänge in den Bogen einleiten kann.

Um den Übergang der Glimmentladung (GE) in den Kaltkathodenbogen (BE) zu erklären, sind im Laufe der Zeit eine ganze Reihe von Vorgängen an der Kathode bekannt geworden, die geeignet erscheinen, den Übergang, den Sprung in der kathodischen Stromdichte einzuleiten. Die wichtigsten und bekanntesten sind wohl: 1. Die Emission von Flecken niedrigerer Austrittsarbeit auf der Kathode²⁻⁷⁾. 2. Die Feldemission an Unebenheiten auf der Kathode⁸⁻¹²⁾. 3. Gase in oder über der Kathode⁵⁾¹¹⁻¹⁴⁾. 4. Aufgeladene Iso-

¹⁾ Aus Dissertation Greifswald 1959.

²⁾ S. S. Mackeown, J. D. Cobine u. F. W. Bowden, *Elect. Engng.* **53**, 1081 (1934).

³⁾ C. G. Suits u. J. P. Hocker, *Physic. Rev.* **53**, 670 (1938).

⁴⁾ J. D. Cobine, *Physic. Rev.* **53**, 911 (1938).

⁵⁾ Hsu Yun Fan, *Physic. Rev.* **55**, 769 (1939).

⁶⁾ W. L. Price, W. A. Gambling u. H. Edels, *Nature (London)* **176**, 28 (1955).

⁷⁾ W. S. Boyle u. F. E. Haworth, *Physic. Rev.* **101**, 935 (1956).

⁸⁾ N. Warmoltz, *Philips Res. Rep.* **2**, 426 (1947).

⁹⁾ W. A. Gambling, *Canad. J. Phys.* **34**, 1466 (1956).

¹⁰⁾ J. Jenkins u. T. B. Jones, *J. appl. Phys.* **28**, 663 (1957).

¹¹⁾ F. A. Maxfield u. G. L. Fredendall, *J. appl. Physic.* **9**, 600 (1938).

¹²⁾ F. A. Maxfield, H. R. Hegbar u. J. R. Eaton, *Trans. amer. Inst. elect. Engrs.* **59**, 816 (1940).

¹³⁾ O. Becken u. K. Sommermeyer, *Z. Physik* **102**, 551 (1936).

¹⁴⁾ H. J. Höfert, *Ann. Physik* **35**, 647 (1939).

lierschichten auf der Kathode³⁻⁵⁾¹⁰⁾¹³⁾¹⁵⁻¹⁷⁾. Die genannten Vorgänge haben alle die Annahme zur Grundlage, daß die durch sie eingeleitete BE schließlich ihrem kathodischen Mechanismus nach ein Feldbogen ist. Gerade diese Annahme ist aber nicht als so gesichert anzusehen, wie es z. B. die thermische Bogentheorie ist. Erst in neuerer Zeit sind wieder Arbeiten veröffentlicht worden, die versuchen, die Feldbogentheorie von Zusatzannahmen, wie Feldverstärkung durch Unebenheiten und Isolierschichten zu befreien¹⁸⁾ bzw. sie ganz oder teilweise zu ersetzen, indem angeregte Atome mit herangezogen werden¹⁹⁾²⁰⁾. Eine Änderung in der Auffassung vom kathodischen Bogenmechanismus muß aber auf die Vorstellungen über die Entstehung einer solchen BE einwirken. Es soll trotzdem weiterhin angenommen werden, daß ein Vorgang, der die Feldemission an einer Stelle der Kathode einer GE fördert, schließlich eine BE erzeugen kann, denn sowohl Lee als auch Hernquist benötigen die Feldemission in ihren Bogentheorien, und v. Engel und Robson gestehen der Feldemission wenigstens in den Anfangsstadien der BE eine tragende Rolle zu.

Für die Klärung der Frage, ob z. B. Gasausbrüche aus der GE-Kathode einen Übergang in die BE einleiten können, bieten sich nur wenige Ansatzpunkte, was auch darin zum Ausdruck kommt, daß sich nur wenige Arbeiten mit dieser Frage befaßt haben. Nun vermag ja die physikalische Chemie einiges über gewisse Gas-Metall-Systeme auszusagen. In der vorliegenden Arbeit sollte daher versucht werden, die physikalisch-chemischen Eigenschaften einiger solcher Systeme zu vergleichen mit dem Verhalten der Umschlagstromstärke (I_u), bei der die GE in die BE übergeht, wenn das System als Kathode benutzt wird. Außerdem sollten zur Frage der Wirkung von festen Isolierstoffen einige Versuche durchgeführt werden, da zwar seit langem bekannt ist, daß diese Stoffe auf der GE-Kathode die Bogenbildung begünstigen, über den dabei wirkenden Mechanismus aber noch Zweifel bestehen.

Versuchsanordnung

Der Grundgedanke war, durch Reinigung der zu untersuchenden Kathode den Umschlagpunkt soweit als möglich in das Gebiet hoher Stromstärke zu verschieben, dabei den Prozeß laufend durch Messungen zu verfolgen, um eventuell schon hier Anhaltspunkte über das Verhalten des betreffenden Metalls zu gewinnen, und schließlich an einer sauberen Kathode, wiederum durch Messung von I_u bei den alten Entladungsparametern, die Wirkung spezieller Vorbehandlungen der Kathode zu bestimmen.

In einer Hochdruck-GE erwärmt sich die Kathode beträchtlich, andererseits sollten aber, um thermische BE auszuschließen, Kathodenmetalle mit niedrigem Siedepunkt verwendet werden. Zudem sind die Eigenschaften der in Frage kommenden Metalle wie Cu, Ag usw. auch wohl besser bekannt und übersichtlicher als die von Wolfram und Graphit. Da die Kathode im Vakuum stark erhitzt werden sollte kam eine Wasserkühlung nicht in Frage. Außerdem

¹⁵⁾ M. I. Druyvesteyn, *Nature* (London) **137**, 580 (1936).

¹⁶⁾ F. E. Haworth, *Physic. Rev.* **80**, 223 (1950).

¹⁷⁾ H. Edels, *Nature* (London) **172**, 362 (1953).

¹⁸⁾ T. H. Lee, *J. appl. Phys.* **28**, 920 (1957); **30**, 166 (1959).

¹⁹⁾ A. v. Engel u. A. E. Robson, *Proc. Roy. Soc. (A)* **243**, 217 (1957).

²⁰⁾ K. G. Hernquist, *Physic. Rev.* **109**, 636 (1958).

mußte die Dauer der Meßentladung, die ja in diesem Falle zu den Entladungsparametern zählt, unveränderlich sein. Es wurde also eine einzelne Halbwelle des 50-Hz-Netzwechselstroms zur Meßentladung verwendet. Während der Zeit des Stromanstiegs wurde die Strom-Spannungskennlinie auf dem Leuchtschirm einer Oszillographenröhre sichtbar gemacht, photographiert und später an dem Punkt des unstetigen Abfalls der Brennspannung I_u abgelesen.

Abb. 1 und 2 zeigen die Entladungsrohre. Das Rohr in Abb. 1 wurde für die Messungen an festen Kathoden benutzt. Diese bestanden aus einem schleifenförmig gebogenen Draht von 1 mm Durchmesser. Der schmale Teil der Schleife war 40 mm lang. Die Einschmelzungen für die Kathode bestanden aus 8 mm Molybdänstäben. Eine derartige Kathode sollte auch durch eine stark anomale Niederdruck-GE behandelt werden können. Deshalb mußten alle blanken Teile der Mo-Einschmelzungen gut abgedeckt werden. Die Anode des Rohres bestand aus Wolfram. Sie konnte von außen magnetisch auf zwei vorher festgelegte Elektrodenabstände eingestellt werden, wobei der kleinere

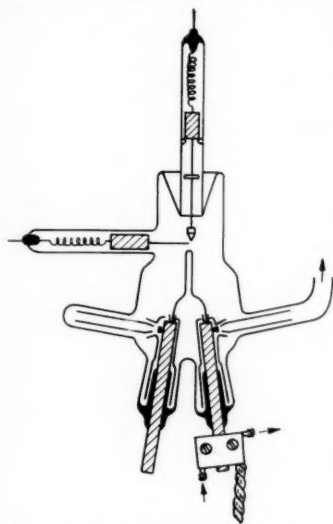


Abb. 1. Entladungsrohr mit fester Kathode

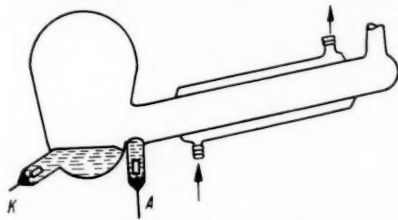


Abb. 2. Entladungsrohr mit Hg-Kathode

der während der Meßentladung war (1 mm). Die magnetisch zu bewegende Zündsonde (Pt, 0,1 mm Durchmesser) ist in der Abbildung um 90° geschwenkt gezeichnet. Das Rohr wurde vor jeder Meßreihe unter Hochvakuum 8 Stunden bei 400°C ausgeheizt. Das in Abb. 2 gezeigte Entladungsrohr wurde für die Messungen an Hg verwendet, welches aus einem Kolben langsam im Hochvakuum in das Entladungsrohr hineindestilliert wurde. Da das Rohr aus Rasotherm bestand, konnte das Hg bei Bedarf auch lokal erhitzt werden. Helium stand spektralrein in käuflichen Glasflaschen zur Verfügung. Wasserstoff konnte durch Diffusion durch ein Palladiumröhrchen gereinigt werden. Für die Messungen an festen Kathoden wurde Stickstoff benutzt, der durch Zersetzung von Natriumacid gewonnen wurde.

Abb. 3 zeigt das Prinzipschaltbild der benutzten elektrischen Anordnung. Das Entladungsrohr E , dessen Kathode durch $\text{Tr}3$ und $\text{Tr}2$ geglüht werden kann, ist gemeinsamer Bestandteil von zwei Stromkreisen: Dem Haupt- und dem Hilfsstromkreis. Die Spannungsquelle des Hauptstromkreises ist $\text{Tr}1$

Platten, die stromproportionale Spannung an R_M abgegriffen und auf die X-Platten von Osz gegeben. Der Verteiler Ve ist eine einfache Schaltung mit 3 Relais. $Zü$ besteht aus einer Zündspule und einem Kondensator, der über die Primärwicklung der Zündspule entladen wird. In Du erzeugt ein Transformator und ein Gleichrichter die Spannungsimpulse, die, auf den Wehneltzylinder von Osz gegeben, die Dunkeltastung des Flecks bewirken. El bildet mit $Rö$ zusammen einen Elektronenschalter. $Rö$ ist eine Senderöhre der Type $RL\ 12\ P\ 35$. Ihr Gitter wird entweder auf $-220\ V$ - oder auf $0\ V$ gegen Kathode gebracht und $Rö$ so gesperrt oder geöffnet. Osz ist eine $ORP\ 1/100/2$, Sy eine Schaltung mit 2 kleinen Thyratrons Type $S1/0,2\ IIA$ (Abb. 4). Die beiden gleich großen Teilwicklungen $W\ 1$ und $W\ 2$ von $Tr\ 5$ haben je drei Funktionen: $W\ 1, W\ 2, R\ 8, C\ 5$ bilden die erste Phasenbrücke, $W\ 1, W\ 2, R\ 7, C\ 4$ bilden die zweite Phasenbrücke; $W\ 2, T\ 2$ liefern die Gittergleichspannung für $Th\ 1$ und $Th\ 2$; $W\ 1, T\ 1$ liefern die Anodenspannung für $Th\ 1$ und die Gittergleichspannung für $Th\ 3$. $C\ 8$ und $R\ 13$ sind so bemessen, daß $Th\ 1$ nach etwa 10 Sekunden wieder zünden kann. Die $Th\ 1$ synchronisierende Gitterwechselspannung wird durch die erste Phasenbrücke erzeugt, an $R\ 10$ eingestellt und der an $R\ 17$ eingestellten Gittergleichspannung überlagert. Sie gelangt auf das Gitter, falls S' und $S\ 1$ offen sind. Ist einer der Schalter geschlossen, so ist sie kurzgeschlossen. $S\ 1$ ist ein Relaiskontakt in Ve . $Th\ 2$ bekommt seine Anodenspannung von der zweiten Phasenbrücke. Seine Zündung erfolgt durch den an $R\ 12$ entstehenden kurzen Spannungsimpuls. Die Gittergleichspannung für $Th\ 3$ wird an $R\ 20$ eingestellt, dessen Abgriff geerdet ist. Der gemeinsame Fußpunkt aller Spannungen in Sy ist daher um den Betrag der Gittergleichspannung von $Th\ 3$ negativ gegen Erde und eine galvanische Kopplung zwischen $Th\ 2$ und $Th\ 3$ ist möglich. Die Wirkungsweise von Sy ist folgende: $S\ 1$ und S'' sind geschlossen, S' ist offen. Auf Tastendruck öffnet Ve auch $S\ 1$. In einem bestimmten Zeitpunkt zündet die nunmehr am Gitter von $Th\ 1$ liegende synchronisierende Gitterwechselspannung das Thyatron, und $C\ 8$ entlädt sich über $Th\ 1$ und $R\ 12$. Die Phasenlage der Anodenspannung von $Th\ 2$ ist so eingestellt, daß bei Ankunft des am $R\ 12$ entstandenen Spannungsimpulses am Gitter von $Th\ 2$ dieses Thyatron bereits zünden kann, seine Anodenspannung aber noch stark im Steigen begriffen ist. Am $R\ 16$ entsteht also ein an der Vorderseite leicht angeschnittener, sinusförmiger Impuls, der auf das Gitter von $Th\ 3$ gelangt. Beide Phasenbrücken sind nun so eingestellt, daß dieser Impuls das $Th\ 3$ zündet, wenn die vom $Tr\ 1$ gelieferte Spannung schon zur Zündung ausreicht, aber noch stark im Steigen begriffen ist. $Th\ 3$ zündet also zu Beginn einer Halbwelle, läßt diese passieren (Hauptstrom) und ist dann wieder für etwa 10 sec gesperrt.

Die $I-U$ -Kennlinie wurde mit einer auf den Leuchtschirm projizierten Skala zusammen photographiert. Die Ablenkempfindlichkeiten in I - bzw. U -Richtung wurden in A/Skt bzw. V/Skt bestimmt. Zum Ausmessen wurde die photographierte Kennlinie durch Projizieren vergrößert.

Während des Hauptstromdurchgangs dehnt sich das Glimmlicht mit steigendem Strom nach unten laufend aus, bis die Spitzenstromstärke erreicht ist, um sich dann wieder zusammenzuziehen. Die Spitzenstromstärke wurde an R_{BI} so eingestellt, daß die kathodischen Entladungsteile auch in dem Falle, wenn kein Umschlag in die BE auftrat, die Isolierröhrchen an den unteren

Enden der Kathode nicht berührten. Dadurch, daß die Molybdäneinschmelzungen einen Teil der in der Kathode beim Glühen erzeugten Wärme ableiten, entsteht längs der Kathode ein Temperaturgefälle. Lag nun I_u bei niedrigen Werten, so hatte das Glimmlicht erst eine relativ kleine Fläche unterhalb des anodenseitigen Kathodenendes eingenommen, die, wenn man an das Glühen im Vakuum denkt, zudem noch auf höherer Temperatur war, als die weiter abwärts gelegenen Teile der Kathode. Außerdem verweilte das Glimmlicht nur kürzere Zeit auf diesem Teil der Kathode als im Falle des späteren Umschlags. Wegen der Sinusform des Entladungsstromes breitet sich das Glimmlicht bei kleineren Stromstärken auch besonders schnell aus. Hier begünstigt also die Kathode die Übergänge in die BE. Dieses ist nicht der Fall, wenn I_u bei höheren Werten liegt (oder die GE bestehen bleibt). Entsteht die BE dann nahe der Kathodenspitze, so bedeutet das, daß erst nach längerer Einwirkung der GE auf diese Stelle der Kathode doch noch eine BE entstand. Bildet sich der Brennfleck weiter unten, in dem beim Glühen der Kathode kälter gebliebenem Gebiet, so bedeutet auch dieses, daß der größte Teil der Kathodenoberfläche keinen Anlaß zur Bogenbildung gab, also rein war.

Da exakt reproduzierbare Meßreihen wegen der enormen Empfindlichkeit von I_u gegenüber Verunreinigungen kaum zu erwarten waren, wurden in jedem Falle, wo I_u zu ermitteln war, mindestens 12 Kennlinien aufgenommen und ausgewertet. Derselbe Versuch wurde an mehreren Kathoden wiederholt. Die Ergebnisse haben also nur qualitativen Charakter.

Ergebnisse

1. Kupfer. Eine Elektrolytkupferkathode wurde entfettet, mit HNO_3 angeätzt, in dest. Wasser und Alkohol gespült, in das Entladungsrohr eingebaut und dieses ausgeheizt. Anschließend wurde in einer He-Niederdruck-GE mehrere Stunden lang die Oberfläche abgestäubt. Nun erfolgte die erste Messung von I_u in 500 Torr N_2 , das Glühen im Vakuum, die zweite Messung, usw. Abb. 5 zeigt eine so entstandene Meßreihe. I_u wanderte schon nach relativ kurzer Zeit nach höheren Stromwerten. Die Glühzeit, die nötig war, damit bis zum Spitzenstrom kein Umschlag in die BE mehr stattfand, war von Kathode zu Kathode verschieden, überstieg aber in der Regel eine Stunde nicht. Wurde die Abstäubung der Oberfläche unterlassen, so wurde dazu mehr Zeit benötigt. Traten an einer Kathode keine Übergänge in die BE mehr auf, so wurde versucht, diese wieder zu erzeugen: Ein noch so langes Stehenlassen des kalten Rohres mit H_2 oder N_2 von Atmosphärendruck hatte keinerlei Einfluß auf I_u . — Nach Abstäubung der Oberfläche einer solchen Kathode in einer Niederdruck-GE wurden wieder sehr kleine I_u -Werte gemessen. Durch Glühen der Kathode

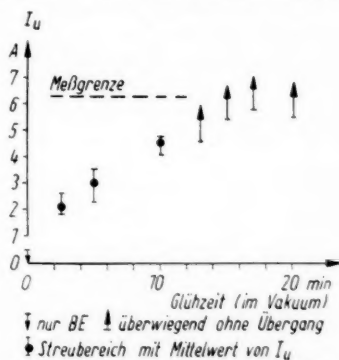


Abb. 5. Umschlagstromstärke in 500 Torr N_2 an Elyt-Cu-Kathode in Abhängigkeit von der Glühzeit

im Vakuum konnten die Übergänge wieder zu hohen Stromstärken verschoben und schließlich zum Verschwinden gebracht werden. — Das Glühen einer Kathode in 500 Torr N_2 hatte genau die gleiche Wirkung auf I_u wie das Glühen im Vakuum. — Kathoden, die keinen Übergang mehr in die BE ergaben, wurden in 500–700 Torr H_2 mehrere Stunden lang geglüht. Da-

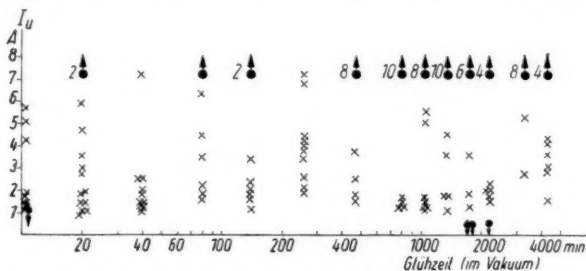


Abb. 6. Umschlagstromstärke an wasserstoffkranker Elyt-Cu-Kathode in 500 Torr N_2 . Zahlen neben den Pfeilen: Anzahl der Meßentladungen ohne Übergang

nach traten die Übergänge wieder bei sehr kleinen Strömen auf. Diese Begünstigung der BE durch Glühen der Kathode im Vakuum rückgängig zu machen, wie in dem Falle nach der Abstäubung, war nicht möglich. Abb. 6 zeigt eine solche Meßreihe. Dabei fiel es auf, daß sehr häufig die ersten nach dem Glühen aufgenommenen Kennlinien eine sehr hohe Umschlagstromstärke zeigten, wenn die BE überhaupt auftrat. Erst, nachdem mehrere Messungen über die Kathode gegangen waren, traten sehr niedrige I_u -Werte auf, was nicht der Fall war, wenn die Kathode nach dem Glühen zunächst abgestäubt wurde. In diesem Falle zeigten alle Messungen den Übergang bei kleinen Strömen. Die Untersuchung der Oberfläche einer in H_2 geglühten Kathode mit dem Auflichtmikroskop Epignost ergab, daß sie mit zahlreichen kleinen,

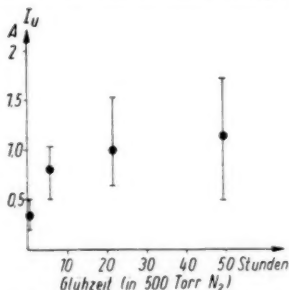


Abb. 7. Umschlagstromstärke an Ag-Kathode in 500 Torr N_2

teils kreisrunden Vertiefungen von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mm Durchmesser bedeckt war. Im Inneren des Drahtes befanden sich viele kleine Hohlräume. — Eine auf Glühen der Kathode in 100 Torr O_2 folgende Meßreihe ergab zunächst keine Übergänge in die BE. Erst nachdem einige Meßentladungen über die Kathode gegangen waren, trat die Bogenbildung bei außerordentlich niedrigen Strom-

stärken auf.

2. Silber. Ein Feinsilberdraht wurde in Äther gründlich gereinigt, im Vakuum kurz erhitzt, nochmals gesäubert und eingebaut. Dann wurde ausgeheizt und die gleichen

Versuche wie an Cu durchgeführt. I_u wurde

bei 500, 100 und 30 Torr N_2 gemessen. Beim Glühen der Kathode im Vakuum wuchsen auf dieser kleine, scharfe Kristalle. Die Reinigung der Kathode durch Glühen mußte daher in 500 Torr N_2 durchgeführt werden. I_u ließ sich

hierdurch nach höheren Stromstärken verschieben, jedoch in 500 Torr N_2 nicht ganz unterdrücken. (Abb. 7). — Ein Stehenlassen in H_2 war ohne Wirkung. — Eine Ag-Kathode wurde in 600 Torr O_2 drei Stunden lang geglüht und dann I_u in 30 Torr N_2 bestimmt. Die Spitzenstromstärke war dabei auf 0,7 A festgelegt (Abb. 8). Die Kennlinien zeigten in den ersten Aufnahmen, beginnend bei kleinsten Stromstärken, ein schnelles Hin- und Herspringen der Entladung zwischen GE und BE. Nachdem einige Messungen über die Kathode gegangen waren, wurde der Instabilitätsbereich schmäler und verschwand schließlich ganz. Dieselbe Kathode wurde anschließend $1\frac{1}{2}$ Stunden in 600 Torr H_2 geglüht. I_u war darauf nach niedrigeren Stromwerten verschoben, einige Aufnahmen zeigten das erwähnte Springen der Entladung zwischen GE und BE (Abb. 8). Die so erzeugte Begünstigung der Bogenbildung konnte nicht rückgängig gemacht werden. Die mikroskopische Untersuchung dieser Kathode hatte das gleiche Ergebnis wie beim Kupfer, nur waren die Öffnungen auf der Oberfläche kleiner. — Um etwas über die Wirkung von festen Verunreinigungen auf Ag zu erfahren, wurde ein nicht gereinigter Silberdraht in das Rohr eingebaut und dieses 5 Stunden bei 400 °C ausgeheizt. Dann wurde bei 2 Torr He und 7,5 mA für 8 Stunden eine Glimentladung gebrannt und die Kathode anschließend mikroskopisch untersucht. Die in der Kathodenschleife nach innen gerichteten Flächen (Abb. 9c, Bereich 1) erschienen unter dem Mikroskop sehr feinkörnig. Dieser schmale Streifen lief innen auf dem gesamten Kathodendraht entlang, blätterte beim Biegen des Drahtes ab und hatte etwa das Aussehen einer Düne. Die nach außen gerichteten Oberflächenteile (Abb. 9b, e, Be-

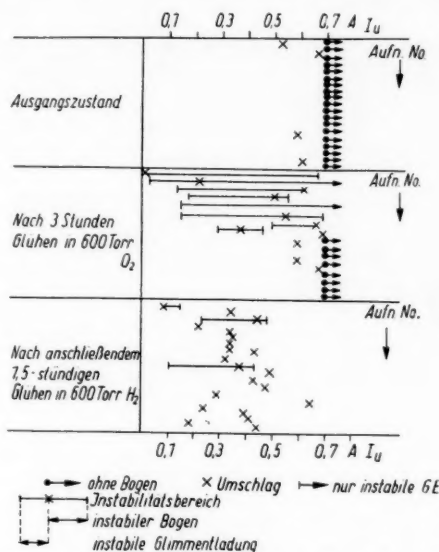


Abb. 8. Umschlagstromstärke an Ag-Kathode nach dem Glühen in O_2 und H_2 , gemessen in 30 Torr N_2

günstigung der Bogenbildung konnte nicht rückgängig gemacht werden. Die mikroskopische Untersuchung dieser Kathode hatte das gleiche Ergebnis wie beim Kupfer, nur waren die Öffnungen auf der Oberfläche kleiner. — Um etwas über die Wirkung von festen Verunreinigungen auf Ag zu erfahren, wurde ein nicht gereinigter Silberdraht in das Rohr eingebaut und dieses 5 Stunden bei 400 °C ausgeheizt. Dann wurde bei 2 Torr He und 7,5 mA für 8 Stunden eine Glimentladung gebrannt und die Kathode anschließend mikroskopisch untersucht. Die in der Kathodenschleife nach innen gerichteten Flächen (Abb. 9c, Bereich 1) erschienen unter dem Mikroskop sehr feinkörnig. Dieser schmale Streifen lief innen auf dem gesamten Kathodendraht entlang, blätterte beim Biegen des Drahtes ab und hatte etwa das Aussehen einer Düne. Die nach außen gerichteten Oberflächenteile (Abb. 9b, e, Be-

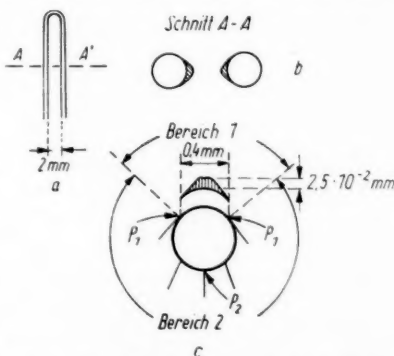


Abb. 9. Zur Kegelbildung auf Ag-Kathoden

reich 2) der Schleife waren dicht mit kleinen Kegeln und zu Gebirgskämmen zusammengewachsenen Kegeln bedeckt (Abb. 10). Die Achsen der Kegel standen nur nahe P_2 senkrecht auf der Drahtoberfläche, während in den

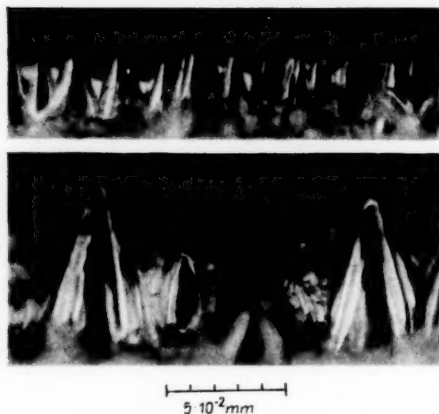


Abb. 10. Kegel auf Ag-Kathode

Punkten P_1 die Achsen der Kegel nahezu tangential zur Drahtoberfläche lagen. Abb. 9e gibt schematisch die Lage der Symmetrieachsen wieder. Die Kegel waren unregelmäßig über den Bereich 2 verteilt und von sehr unterschiedlicher Größe. In P_2 wurden Höhen bis zu $6 \cdot 10^{-2}$ mm gemessen. Die Seitenlinien der Kegel erschienen teils leicht nach außen gewölbt. In der Nähe von P_2 waren die Öffnungswinkel aller Kegel etwa gleich groß (35°). Sie wurden, je mehr man sich auf der Drahtoberfläche den

Punkten P_1 näherte, immer

kleiner. Die Spitzen der Kegel

waren zum Teil mit krater-

förmigen Vertiefungen versehen oder zeigten in der Seitenansicht undeutliche schwarze Punkte. Die Spitzen der größten Kegel lagen oft in einer Ebene parallel zur Drahtoberfläche. Beobachtete man senkrecht zur Drahtoberfläche, so erschienen die Spitzen dieser Kegel als schwarze Flecken auf unscharfem Hintergrund. An manchen Stellen standen die Kegel in einer vollkommen geraden Linie zusammen, die parallel zur Drahtachse verlief. Die Spitzen der so aus großen Kegeln zusammengesetzten Gebirgskämme lagen in einer Ebene parallel zur Drahtoberfläche. Beobachtete man von oben, so sah man eine schnurgerade Reihe von schwarzen Flecken, die teils zusammenflossen über einem unscharfen Hintergrund.

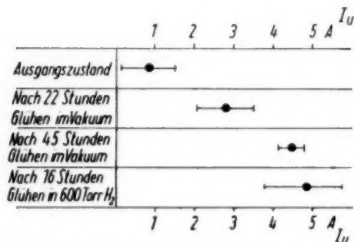


Abb. 11. Umschlagstromstärke in Abhängigkeit von der Glühzeit und nach dem Glühen in H_2 an Ni-Kathode, gemessen in 100 Torr N_2

3. Nickel. Vor dem Beginn der Messung (in 100 Torr N_2) wurde die Elektrolytnickelkathode wie die Silberkathode gereinigt. Durch Glühen der Kathode in 500 Torr N_2 oder im Vakuum

konnte auch hier, wie oben, I_u nach höheren Stromwerten verschoben werden. Waren dann einige Meßentladungen bei höherer Stromdichte (etwa bei 500 Torr N_2) oder eine He-Niederdruckentladung über die Kathode gegangen, so ergab sich nachdem wieder der niedrigere Wert. Das Stehenlassen der kalten Kathode in 500 Torr H_2 hatte keine Wirkung. Ebenso reagierte die Kathode auf Glühen in 600 Torr H_2 nur mit etwas erhöhter

Streuung der Meßwerte, nicht aber mit einer Absenkung von I_u (Abb. 11). Nach kurzem Glühen der Kathode in 200 Torr O_2 bedeckte sich diese mit einer schwarzen Schicht. An einer so oxydierten Kathode gab es zunächst keine Übergänge in den Bogen. Erst, nachdem mehrere Meßentladungen über die Kathode gegangen waren, traten wieder Bögen bei sehr niedrigen Strömen auf.

4. Gold. Die aus Feingolddraht bestehende Kathode wurde in Äther gründlich gereinigt, in heißem Königswasser angeätzt, in dest. Wasser und Alkohol gespült und eingebaut. Das Rohr wurde ausgeheizt und anschließend für 13 Stunden eine He-Niederdruck-GE bei 2 Torr und 5 mA gebrannt. Der Spitzenstrom der in 50 Torr N_2 brennenden Meßentladung betrug 2 A. — Nach 4 Stunden Glühen in 50 Torr N_2 hatte sich I_u von 0,2 A auf etwa 1,2 A erhöht. In einigen Fällen kam es bis 2 A nicht zur Bogenbildung. — Eine Absenkung von I_u wurde weder durch Stehenlassen noch durch Glühen in H_2 , N_2 oder O_2 erreicht. Dazu war es nötig, Entladungen bei höherer Stromdichte (etwa bei 200 Torr N_2) an den Kathoden zu brennen.

5. Quecksilber. Die elektrische Meßapparatur bestand in diesem Falle aus einem einzigen Stromkreis: einer Hochspannungsquelle, dem Entladungsrohr nach Abb. 2, einem Amperemeter und einer als variabler Begrenzungswiderstand wirkenden Senderöhre SRS 09. Dem Entladungsrohr konnte über einen Widerstand von 200 Ω ein Kondensator von 1 μF parallel geschaltet werden. Da N_2 mit Hg-Kathoden chemische Verbindungen erzeugt, wurde in He bei Niederdruck gemessen. Die Übergänge in die BE gingen hier also aus einer anomalen Niederdruck-GE heraus vor sich. Der Verlauf der Messung war folgender: Zuerst war I_u an einer sauberen Kathode zu bestimmen. Durch Verkleinern der negativen Gittervorspannung der Senderöhre wurde der Strom im Entladungsrohr gesteigert und der unmittelbar vor dem ruckartigen Anstieg des Entladungsstroms auftretende Stromwert abgelesen. Dann wurde die Kathode präpariert, d. h. einer Entladung in H_2 , N_2 , O_2 usw. ausgesetzt, gründlich abgepumpt, mit He gespült und schließlich die I_u erneut bestimmt. Für jeden Druck und Kathodenzustand wurden 50 Messungen durchgeführt, die nur durch Abkühlungspausen voneinander getrennt waren. — Abb. 12 gibt die Strombereiche wieder, in denen die Umschläge an einer reinen Kathode vor sich gingen. Bei der zur Verfügung stehenden Spannung (6 kV) konnten oft keine Bögen mehr erzeugt werden. Darauf wurde das Rohr mit 10 Torr H_2 gefüllt und 3 Stunden eine GE von 25 mA an der Kathode unterhalten. Dabei bildeten sich, besonders dicht unter der Hg-Oberfläche, an der Glaswand viele kleine H_2 -Bläschen, die sich langsam vergrößerten. Nun wurde I_u in 2,2 Torr He bestimmt. Die erhaltenen Umschläge lagen mit sehr wenigen Ausnahmen in demselben Bereich wie an der reinen Kathode. I_u wurde also von den Wasserstoffbläschen nicht oder doch nur sehr

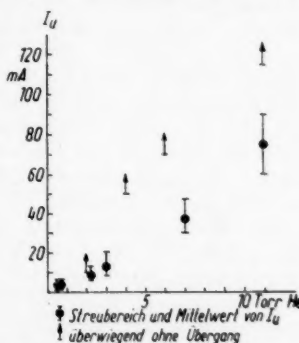


Abb. 12. Umschlagstromstärke an sauberer Hg-Kathode (oben) und an einem auf der Kathode schwimmenden Glassplitter (unten)

schwach beeinflusst. — Ein ähnlicher Versuch wurde mit O_2 durchgeführt: Auf der sauberen Hg-Kathode brannte zunächst 5 Minuten lang eine GE von 75 mA in 10 Torr O_2 , wobei sich die Kathodenoberfläche mit einer dünnen Oxydschicht bedeckte. Nach Abpumpen und Spülen mit He wurde in 2,2 Torr He I_u gemessen. Der erste Übergang (ohne Parallelkondensator) in die BE

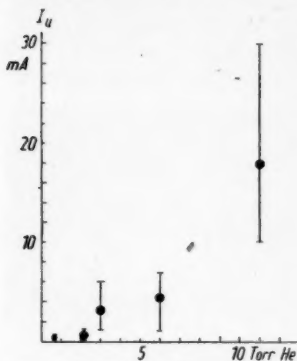


Abb. 13. Übergänge an oxydbedeckter Hg-Kathode

erfolgte bei außergewöhnlich hoher Stromstärke (80 mA), der zweite bei 30 mA, also in dem Bereich der reinen Kathode. Alle folgenden Übergänge lagen viel tiefer (Abb. 13). — In einem weiteren Versuch wurde die Kathode mit N_2 vorbehandelt. (Der Parallelkondensator war im folgenden außer Betrieb.) Wurde z. B. bei 6 Torr N_2 eine GE auf der Hg-Oberfläche unterhalten, so entstand auf ihr ein Niederschlag, und auch die gesamte innere Oberfläche des Kondensraumes über der Kathode bedeckte sich mit einer dunklen, graugrünen Schicht. Ging die Entladung in eine BE über, so setzte sich diese schnell an der Wand fest. Um diese Stelle herum bildete sich ein Ring dicken, schwarzen Niederschlags. Der Hg-Rand wurde hier benetzend nach oben gezogen,

und der Brennfleck suchte diese Stelle immer wieder auf. Der Niederschlag auf der Glaswand wurde von dem sich kondensierenden Quecksilber benetzt, so daß eine Schmiere entstand. Erhitzte man eine so beschmierte Glaswand lokal, so verdampfte zuerst das Hg an dieser Stelle, während die Schicht zunächst zurückblieb. Die vom Hg befreite Schicht explodierte dann mit einem scharfen Knack und Feuererscheinungen. Die schwarze Randzone hatte die gleichen Eigenschaften. Erhitzte man die ganze Kathode, so zeigte sie anfangs eine brodelnde Bewegung, der Niederschlag verschwand allmählich, und der während der Entladung entstandene Druckabfall wurde fast gänzlich rückgängig gemacht. Befand sich nur eine kleine Insel solchen Niederschlags auf der Kathode, so mied das Glimmlicht einer normalen GE diese Insel. Bei anomaler Entladung kam es jedoch innerhalb der Insel zum Übergang in die BE. Geriet ein auf ganz mit Niederschlag bedeckter Kathode umherirrender Bogenbrennfleck in die Nähe des Kathodenansatzes (längster Entladungsweg), so tat er häufig gleichzeitig mit einem Knack einen sonst nie beobachteten weiten Sprung in Richtung auf die Anode. Der neue Brennfleck entstand immer in dem Gebiet, das vorher unter der positiven Säule des Bogens gelegen hatte. Daß gleichzeitig mit dem für die Explosion charakteristischen Knack ein Umschlag der GE in die BE auftrat, wurde bei kalter Kathode nie beobachtet. Brannte aber beim Erhitzen der Kathode eine GE in dem entstehenden Gemisch Hg-Füllgas, so trat auch diese Erscheinung auf. — An einer reinen Kathode brannte zwei Stunden lang eine BE von 75 mA in 100 Torr N_2 . Nach dem Abkühlen wurde abgepumpt, mit He gespült und I_u bei zugeschaltetem Parallelkondensator gemessen (Abb. 14). Die aus der mittleren I_u und der Kathodenoberfläche berechneten mittleren Umschlagstromdichten lagen zwischen 0,06 und 0,2 mA/cm², die Brennspannungen

zwischen 500 und 210 V. — Auf eine saubere Kathodenoberfläche wurde ein etwa 1 mm langer und 0,1 mm starker Glassplitter gebracht und die Messung von I_u wiederholt (Abb. 12). Die Bögen entstanden mit größter Wahrscheinlichkeit dicht neben dem schwimmenden Glassplitter. — War bei den Versuchen mit festen Niederschlägen auf der Kathode der Parallelkondensator abgeschaltet, so zeigten sich bei vorsichtiger Stromsteigerung zunächst sehr kleine, unbewegliche Brennflecke. Die Brennspannung wies zahlreiche äußerst kurzzeitige Spannungszusammenbrüche auf. Bei weiterer Stromsteigerung wurden diese häufiger, bis schließlich am selben Ort länger lebende, hellere Brennflecke entstanden, die von hier aus ihren Lauf über die Kathode begannen. Dasselbe gilt für den Glassplitter. Einige weitere Versuche an Glasfäden sollen im folgenden Abschnitt behandelt werden, da sie im Zusammenhang mit einigen Folgerungen wiedergegeben werden müssen.

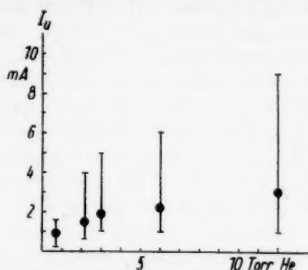


Abb. 14. Übergänge an Hg-Kathode nach N_2 -Behandlung

Diskussion

Es sollen nun die Gas-Metall-Systeme im einzelnen besprochen werden.

1. Kupfer. Stickstoff wird von Cu nicht gelöst²¹⁻²⁵). Wasserstoff wird von Cu aktiviert adsorbiert, dabei in Atome zerlegt und absorbiert. Abb. 15 zeigt die Löslichkeitskurve. Bei höheren Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht wegen der hohen Diffusionsgeschwindigkeit sehr schnell ein²¹⁻²⁵). Die Eigenschaften des Systems Cu- O_2 sind kompliziert, weil sich nicht nur der Sauerstoff, sondern auch das Oxyd in Cu lösen. Es sollen daher nur die Dinge wiedergegeben werden, die hier von Bedeutung sind. Wird z. B. Cu in 100 Torr O_2 geglüht, so entsteht auf der Oberfläche eine zusammenhängende Schicht aus schwar-

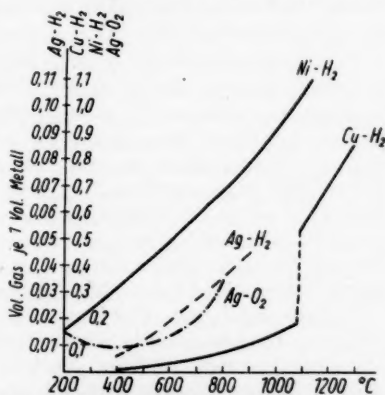


Abb. 15. Löslichkeitskurven für die Systeme Ni- H_2 , Ag- H_2 , Cu- H_2 , Ag- O_2

²¹) A. Sieverts u. W. Krumbhaar, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 893 (1910).

²²) A. Sieverts, Z. Elektrochem. **16**, 707 (1910).

²³) A. Sieverts u. W. Krumbhaar, Z. physik. Chem. **74**, 277 (1910).

²⁴) P. Röntgen u. F. Möller, Metallwirtschaft **13**, 81, 97 (1934).

²⁵) C. J. Smithells, Gases and Metals London 1938.

²⁶) H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem. **42**, 841 (1936).

²⁷) A. Sieverts, Z. Metallkde. **21**, 37 (1929).

²⁸) A. Sieverts, Z. physik. Chem. **77**, 591 (1911).

zum CuO , die bei anschließendem Glühen im Vakuum schon bei 350°C in das rötliche Cu_2O übergeht²⁹⁾. Zum Verhalten dieses Oxyds machten Rhines und Mathewson³⁰⁾ einige interessante Versuche, die zeigten, daß bei technisch erreichbarem Vakuum eine thermische Zersetzung und eine Verdampfung von Cu_2O auf festem Cu möglich ist. Eine nähere Betrachtung des Systems $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ ³¹⁾ zeigt, daß eine quantitative Entfernung des Sauerstoffs aus dem Cu selbst durch Schmelzen im Vakuum nicht erreicht werden kann. Es liegt dann eine verdünnte Lösung von Cu_2O in flüssigem Cu vor. Dabei wird der Dissoziationsdruck äußerst klein (z. B. bei 1300°C und $0,1\%$ O_2 10^{-6} Torr). Wird also eine Schmelze mit $0,1\%$ O_2 -Gehalt einer Vakuumbehandlung unterzogen und dann wieder abgekühlt, so ist in festem Zustand wieder festes Cu_2O in festes Cu eingebettet. Man schmilzt daher das vom Sauerstoff zu befreiende Cu im Vakuum in Graphittiegeln. Dabei wird das im Cu gelöste Cu_2O reduziert. Der Gleichgewichtsdruck des entstehenden Kohlenoxyds ist so groß, daß dadurch der Sauerstoff weitgehend entfernt wird ($1/1000\%$ O_2 -Gehalt, 100 At). Die Löslichkeit von C in Cu ist gering. Nach²¹⁻²⁴⁾ löst sich auch CO nicht in Cu. Wenn Cu_2O -haltiges Cu in H_2 geglüht wird, entsteht die bekannte Wasserstoffkrankheit²⁵⁾ 33-35). Die eingeschlossenen Cu_2O -Teilchen werden durch den eindringenden Wasserstoff reduziert. Der gebildete Wasserdampf ist in Cu nicht löslich und steht daher an der Stelle, wo das Oxydteilchen gesessen hat unter einem auf mehrere tausend At geschätzten Druck. Daher entstehen Gasblasen, Spalten und Risse im Metall. Wenn bei 800°C ein Wasserdampfdruck von 8000 At herrscht, müßte nach Abkühlung auf Zimmertemperatur in den Hohlräumen flüssiges Wasser vorhanden sein. (Der Sättigungsdampfdruck des Wassers beträgt bei 20°C 18 Torr).

Da N_2 in Cu nicht löslich ist und außerdem noch als Füllung bei der Meßentladung benutzt wurde, darf eine Behandlung der Kathode mit N_2 die Bogenbildung aus der GE heraus nicht begünstigen, was beobachtet wurde. H_2 kann bei Zimmertemperatur an Cu nur physikalisch adsorbiert vorliegen. Nach dem Stehenlassen des kalten Rohres unter H_2 kann also nur der Teil des adsorbierten Wasserstoffs auf I_a einwirken, der den Gaswechsel überstanden hat. Eine solche Einwirkung wurde nicht beobachtet. Das Verhalten von I_a an Cu läßt sich vollständig mit der Wirkung von eingeschlossenen Cu_2O -Teilchen erklären. Die im Inneren des Drahtes sitzenden Oxydteilchen können durch Glühen des Drahtes im Vakuum nicht beseitigt werden, wirken aber auch nicht auf I_a ein. Das können nur Teilchen, die sich auf der Oberfläche befinden. Die können aber, wie die Versuche zeigen, durch Glühen im Vakuum unwirksam gemacht werden. Nach³⁰⁾ kann dieses durch Verdampfen oder durch thermische Zersetzung geschehen. Letztere braucht dabei nicht einmal vollständig zu sein. Es genügt, wenn sich eine Schicht metallischen Kupfers

²⁹⁾ A. Goswami u. Y. N. Trehan, Proc. phys. Soc. (London) (B) **70**, 1005 (1957).

³⁰⁾ F. N. Rhines u. C. H. Mathewson, Trans. amer. Inst. min. metall. Engrs. Met. Div. **111**, 337 (1934).

³¹⁾ O. Winkler, Vakuum-Tech. **3**, 87 (1954).

³²⁾ W. Espe, Vakuum-Tech. **5**, 39 (1956).

³³⁾ C. Schaarwächter, Z. Metallkde. **24**, 234 (1932).

³⁴⁾ S. B. Leiter, Trans. amer. Inst. min. metall. Engrs. **73**, 776 (1926).

³⁵⁾ T. S. Fuller, Trans. amer. Inst. min. metall. Engrs. **73**, 744 (1926).

auf der Oberfläche des Teilchens bildet, die mit der Kathode in leitender Verbindung steht. Ein solches Teilchen kann sich in der GE nicht mehr positiv aufladen, es wurde gewissermaßen in das Innere des Drahtes verlegt. Sind nun alle an der Oberfläche befindlichen Cu_2O -Teilchen unwirksam gemacht, d. h. gibt es keinen Umschlag in die BE mehr, so können die unter der Oberfläche sitzenden Teilchen wirksam gemacht werden, indem eine Niederdruck-GE auf der Oberfläche gebrannt wird. Durch die Zerstäubung wird die Oberfläche in das Drahtinnere verlegt und bisher eingebettete Teilchen gelangen an die neue Oberfläche. Nach einer Abstäubung müssen also die Übergänge in die BE wieder in starkem Maße auftreten, und nach erneutem Glühen im Vakuum wieder verschwinden, was beobachtet wurde. Weil der Sauerstoffpartialdruck beim Glühen im Hochvakuum und in N_2 derselbe ist, müssen nach dem oben Gesagten beide Operationen gleichwertig sein. Wird eine solche Cu-Kathode in H_2 geglüht, so entsteht die Wasserstoffkrankheit (Mikroskopischer Nachweis). Während des Glühens in H_2 werden die an der Oberfläche befindlichen Cu_2O -Teilchen reduziert und die unmittelbar unter der Oberfläche sitzenden Wasserdampfblasen durch den enormen Druck aufgebrochen. Bei der nachfolgenden Messung findet die Meßentladung also keinen Anlaß zum Umschlag in die BE. Erst, nachdem mehrere Entladungen über die Kathode gegangen sind, oder eine Abstäubung stattgefunden hat, ist die Oberfläche an einigen Stellen so weit abgetragen, daß die folgenden Entladungen noch gefüllte Hohlräume aufbrechen. Die dann auftretenden Wolken dichten Wasserdampfes können einen Übergang der GE in die BE einleiten. Da sich die Wasserstoffkrankheit durch Glühen im Vakuum nicht beseitigen läßt, gilt dieses auch für die Übergänge. Die Versuche an mit O_2 behandelten Cu-, Ni- und Hg-Kathoden bestätigten die Ergebnisse von Price, Gambling und Edels⁶⁾, jedoch ist die Erklärung wohl kaum allein in der Wirkung von Unebenheiten zu suchen. Hierüber wird im folgenden noch einiges gesagt werden.

2. Silber. Ag löst wie Cu Stickstoff nicht^{21) 25) 36) 37)}. Wasserstoff bildet mit Ag eine einfache Lösung (Abb. 15), jedoch ist das Lösungsvermögen kleiner als bei Cu^{25) 39)}. Obgleich das Silberoxyd Ag_2O existiert, bildet sich beim Glühen des Silbers in O_2 bei Drucken um 760 Torr noch kein festes Oxyd an der Oberfläche. Der Dissoziationsdruck des Oxyds ist im Gegensatz zu dem des entsprechenden Kupferoxyds sehr hoch. Sauerstoff wird aber von Ag absorbiert^{22) 27) 36) 37) 39)}. Im Bereich des festen Silbers (Abb. 15) fällt die Löslichkeit zuerst mit steigender Temperatur und durchläuft bei 400 °C ein Minimum. Steacie und Johnson³⁷⁾ schließen aus dieser Form der Lösungskurve, daß der Sauerstoff unterhalb 400 °C als Ag_2O , oberhalb aber atomar gelöst vorliegt. Das würde bedeuten, daß eine feste, verdünnte Lösung von Ag_2O in Ag trotz des hohen Dissoziationsdrucks des reinen Oxyds möglich ist. — Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß sich das System Ag- N_2 wie das System Cu- N_2 verhalten muß, und auch das Stehenlassen in H_2 die Bogenbildung nicht begünstigen darf. Das war auch der Fall. Die Ursache

³⁶⁾ A. Gerassimoff, Z. Elektrochem. 44, 709 (1938).

³⁷⁾ E. W. R. Steacie u. F. M. G. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) 112, 542 (1926).

³⁸⁾ E. W. R. Steacie u. F. M. G. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) 117, 662 (1928).

³⁹⁾ A. Sieverts u. J. Hagenacker, Z. physik. Chem. 68, 115 (1909).

für das Instabilwerden der Meßentladung nach dem Glühen der Kathode in O_2 ist schwer zu finden, weil über das System $Ag-Ag_2O-O_2$ bei niederen Temperaturen nur wenig bekannt ist. Die Absenkung von I_u nach dem anschließenden Glühen der Kathode in H_2 muß auch hier zweifellos der Wasserstoffkrankheit zugeschrieben werden. — Auf der nicht gereinigten Kathode war die Bildung von kleinen Kegeln beobachtet worden. Güntherschulze und Tollmien⁴⁰⁾ schließen aus der Beobachtung des von abgestäubten Metalloberflächen reflektierten Lichtes, daß die Oberflächen mit submikroskopischen Kegeln gleichen Öffnungswinkels gesetzt sein muß. Fetz⁴¹⁾ untersuchte die Abstäubung an dünnen Mo-Drähten und fand, daß vereinzelte Höcker und Spitzen aus der Drahtoberfläche herausragten, wenn ein merklicher Bruchteil des Drahtdurchmessers abgestäubt war. Er nimmt an, daß sich an diesen Stellen isolierende Körperchen befanden, die, aufgeladen, Ionen aus ihrer Umgebung fernhielten. Wehner⁴²⁾ beobachtete bei der Zerstäubung einer Silberoberfläche durch Hg-Ionen Nadeln gleicher Höhe auf der Oberfläche. Er vergleicht die Wirkung kleiner Isolierteilchen, die beim Polieren in die Oberfläche eingebettet wurden, mit der Wirkung von Felsen, die, auf einem Gletscher liegend, das darunter befindliche Eis vor der Erosion durch Regen bewahren. In einer neueren Arbeit⁴³⁾ deutet er die Bildung von Kegeln auf Ag an. Die Erklärung für das Zustandekommen der beobachteten Kegel scheint damit gegeben. Isolierende Teilchen laden sich positiv auf. Dadurch entsteht dicht vor der Kathode ein Potentialberg, der die auf die Kathode zufliegenden Ionen zur Seite lenkt. Da diese also nicht senkrecht auf die eben gedachte Kathodenoberfläche auftreffen, zerstäuben sie besonders gut, und es entsteht ein Kegel. Es ist also erklärlich, daß die Spitzen der größten Kegel in einer Ebene lagen (Verunreinigungen auf der ehemaligen Oberfläche), daß die Kegel manchmal dicht in Reihen parallel zur Drahtachse standen und dabei gleich hoch waren (beim Ziehen des Drahtes entstandene Schrammen, die sich mit Verunreinigungen füllten) und daß sich die Achsenrichtung der Kegel nach den, hier wegen der Schleifenform der Kathode relativ komplizierten, Potentialverhältnissen richtet (siehe auch⁴⁴⁾). Im Bereich 1 hat sich wahrscheinlich ein Teil des abgestäubten Materials niedergeschlagen.

3. Nickel. Stickstoff löst sich auch in Ni nicht²²⁾. Das System Ni- H_2 hat qualitativ die gleichen Eigenschaften wie Cu- H_2 , jedoch ist das Lösungsvermögen zahlenmäßig größer (Abb. 15). Oberhalb 600 °C wird wegen der hohen Diffusionsgeschwindigkeit der Gleichgewichtszustand fast augenblicklich erreicht²²⁾ 27) 28). — Beim Glühen des Ni in O_2 bei etwa 760 Torr entsteht das beständige NiO, das einen kleinen Dissoziationsdruck hat und im flüssigen Ni löslich ist. Im festen Ni scheint die Löslichkeit jedoch klein zu sein⁴⁴⁾. Es läßt sich in H_2 reduzieren. Die Eigenschaften dieses Systems werden im einzelnen nicht weiter benötigt²²⁾ 44). Über die Verunreinigungen im Kathodendraht kann im übrigen wenig gesagt werden, so daß die Absenkung von I_u durch stromdichte Entladungen und Abstäubung nicht gedeutet werden

⁴⁰⁾ A. Güntherschulze u. W. Tollmien, Z. Physik **119**, 685 (1942).

⁴¹⁾ H. Fetz, Z. Physik **119**, 590 (1942).

⁴²⁾ K. G. Wehner, Advances in Electronics VII, 1955, S. 276.

⁴³⁾ K. G. Wehner, J. appl. Physik. **30**, 1762 (1959).

⁴⁴⁾ P. D. Merica u. R. G. Waltenberg, Trans amer. Inst. min. metall. Engrs. **71**, 709 (1925).

kann. Nach Auskunft des Herstellers wurde der Draht beim Ziehen bei 750 °C in H_2 zwischengeglüht. Es bestand deshalb die Möglichkeit, durch Glühen in 760 Torr H_2 bis zur Einstellung des Gleichgewichtes und anschließendes möglichst schnelles Abkühlen die Kathode mit H_2 zu übersättigen (monoton steigende Lösungskurve und mit der Temperatur abnehmende Diffusionsgeschwindigkeit). Wie bei der mit H_2 übersättigten Hg-Kathode wurde dadurch I_u nicht abgesenkt. — Das Verhalten von I_u an der oxydbedeckten Ni-Kathode entspricht genau dem an der oxydbedeckten Cu-Kathode.

4. Gold. Da sich in Au Stickstoff nicht und Sauerstoff und Wasserstoff, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Mengen lösen²¹⁾²⁵⁾²⁸⁾⁴⁵⁾, ist nicht zu erwarten, daß eine Behandlung der Au-Kathode mit diesen Gasen die Bogenbildung begünstigt, was auch in den Versuchen zum Ausdruck kam.

5. Quecksilber. Die oben erwähnte Übersättigung einer Hg-Kathode mit Wasserstoff tritt nach Nikliborc⁴⁶⁾ auf, wenn an Hg-Elektroden bei Gegenwart von H_2 Entladungen gebrannt werden. Da die Bildung von HgH aus H_2 und Hg-Dampf während einer Entladung bekannt ist, lag es nahe anzunehmen, daß diese Verbindung hier entsteht. HgH-Moleküle sind aber instabil und von kurzer Lebensdauer. Der Verfasser vermutet, daß das HgH in in Hg gelöster Form stabiler ist und ein teilweiser Zerfall dieses Hydrids in dem Hg Wasserstoff frei setzt, der nach Erreichen eines Sättigungszustandes in den bereits erwähnten Bläschen sichtbar wird. Trotz der Möglichkeit von Gasausbrüchen aus der Kathode wurde unter den vorliegenden Verhältnissen die Bogenbildung nicht begünstigt. — Maxfield und Mitarbeiter¹²⁾ beschreiben einen Versuch, der in einem Rohr mit Hg-Elektroden bei Gegenwart von N_2 durchgeführt wurde. Wenn eine BE gebrannt wurde, verschwand der Stickstoff langsam aus dem Entladungsrohr, um beim Erhitzen der Elektroden wieder aufzutauchen. Die Verfasser sind der Meinung, daß es hier, wo die Kathode instabile Verbindungen enthält, leicht möglich ist, daß eine BE durch einen Gasausbruch aus der Kathode gezündet wird. Das ist sicher auch der Fall, aber da feste explosible Substanzen erzeugt werden, ist es ebenfalls möglich, daß der Übergang in die BE durch denselben Mechanismus eingeleitet wird, der an Kathoden mit festen Verunreinigungen auftritt. Der explosionsartige Zerfall kleiner Teilchen würde außerdem nicht nur Gaswolken hoher Dichte und Temperatur freisetzen, sondern auch die Hg-Oberfläche stören. Weggeschleuderte Hg-Tröpfchen und scharfe Spitzen auf der Oberfläche könnten ebenfalls den Übergang in die BE einleiten. Daß die Explosion eines Teilchens (nach⁴⁷⁾ Hg_3N) zur Bildung eines Brennflecks führt, wobei die oben angeführten Mechanismen möglich erscheinen, zeigen die bereits beschriebenen großen Sprünge des kathodischen Bogenansatzes bei hörbarer Explosion und die Bogenbildung bei hörbarer Explosion aus der GE heraus, wenn die Kathode erhitzt wurde. — Die Tatsache, daß sich auf einer vollständig von einem anomalen Glimmlight bedeckten Kathode relativ instabile Verbindungen bilden, d. h. die überraschend große Stabilität der Verbindungen gegenüber der GE, war der Anlaß zu weiteren Überlegungen. Kallmann und Schränkler⁴⁸⁾ beschossen eine Reihe von Sprengstoffen mit Wasserstoff,

⁴⁵⁾ F. J. Toole u. F. M. G. Johnson, J. physic. Chem. **37**, 331 (1933).

⁴⁶⁾ J. Nikliborc, Acta phys. polon. **7**, 34 (1938).

⁴⁷⁾ H. Remy, Lehrb. anorg. Chem. Bd. I, S. 692, Leipzig 1957.

⁴⁸⁾ H. Kallmann u. W. Schränkler, Naturwissenschaften **21**, 379 (1933).

Argon- und Quecksilberionen. Die Sprengstoffe explodierten schon bei relativ kleiner Ionenstromdichte ($0,7 - 3 \cdot 10^{-7}$ A/cm² bei 300 V; $1,5 - 7 \cdot 10^{-7}$ A/cm² bei 200 V; $9,5 - 35 \cdot 10^{-7}$ A/cm² bei 80 V). Die untersuchten Stoffe waren: Trinitrotoluol: Wasserstoff-, Argon-, Quecksilberionen; Knallquecksilber: Wasserstoff-, Argonionen. Versuche mit Pikraten und Aciden verliefen analog. Die mindestens zur Explosion nötige Stromdichte lag für alle Stoffe in derselben Größenordnung. Vergleicht man diese kritischen Stromdichten mit den Stromdichten, die makroskopisch bei den Versuchen mit Hg₂N auf der Kathode auftraten, ($6 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ A/cm² bei 500–210 V Brennspannung), so erhebt sich die Frage, warum diese Verbindungen in der Entladung so stabil sind. Hierauf antworteten Kallmann und Schröckner in ihrer Arbeit. Die Sprengstoffe luden sich positiv auf und lenkten den Ionenstrom ab, was zu unsicheren, scheinbar höheren kritischen Stromdichten führte. Die oben zitierten Werte wurden erhalten, nachdem dafür gesorgt worden war, daß die Aufladung nicht stattfinden konnte. Es machen sich also hier offenbar die gleichen Erscheinungen bemerkbar, die an der Ag-Kathode die Kegelbildung bewirkten. Auf die Bedeutung von aufgeladenen (eingebauten) Isolierteilen für die Rückzündung in Großgleichrichtern haben schon von Issendorff, Schenkel und Seeliger hingewiesen und Blechschmidt^{49,50}) fand bei Kathodenzerstäubungsversuchen, daß ein aufgeladener Isoliererring die Ionen zur Seite lenkte. — Wenn aber einerseits Isolierteilchen den Übergang in den Bogen begünstigen und andererseits der Ionenstrom von ihrer positiven Ladung zur Seite gedrückt wird, dann liegt es nahe, einen Zusammenhang zu vermuten. Auf einer sonst glatten, sauberen Kathodenoberfläche befindet sich eine einzelne, kleine, isolierende Kreisscheibe. In der GE lädt sie sich positiv auf. Die Ladungsverluste auf ihrer Oberfläche werden durch die schnellsten Ionen ausgeglichen. Die übrigen Ionen werden durch die Ladung abgelenkt und das um so stärker, je genauer deren Bahnen auf das Zentrum der Scheibe zielen. Die abgelenkten Ionen gelangen also in einem Gebiet auf die Kathode, in dem die nicht oder nur schwach abgelenkten Ionen ohnehin schon auftreffen. Das Isolierteilchen umgibt sich mit einem diffus begrenzten Ring erhöhter Ionenstromdichte. Wird in der anomalen GE die makroskopische Stromdichte erhöht, so ist die mikroskopische Stromdichte in diesem Ring immer etwas höher als die auf der übrigen Kathodenoberfläche, und es kommt mit großer Wahrscheinlichkeit innerhalb dieses Ringes zum Übergang in die BE. Welche Folgerungen ergeben sich aus einem solchen Modell? Auf der Kathode einer GE müßten die BE unmittelbar neben kleinen Isolierteilchen entstehen. Dieses wird allgemein beobachtet. Es ist nicht nötig, daß ein kleines Isolierteilchen eine Unebenheit auf der Kathode darstellen muß, um einen Übergang in die BE zu verursachen. Es genügt, wenn es sich in der Oberfläche der Kathode befindet. Dabei darf es so dick sein, daß eine Spritzentladung⁵¹) nicht möglich ist. Wenn auf einer Kathode zwei kleine Isolierteilchen dicht nebeneinander liegen, und sich aufladen, so erzeugt jedes über sich einen Potentialberg. Dazwischen bildet sich ein Sattel, d. h. es herrscht zwischen beiden Teilchen auch aus diesem Grunde erhöhte Feldstärke. Die Ionen

⁴⁹) J. v. Issendorff, M. Schenkel u. R. Seeliger, *Wiss. Ver. Siemens-Konzern*: 9, 73 (1930).

⁵⁰) E. Blechschmidt, *Ann. Physik* **81**, 999 (1926).

⁵¹) A. Güntherschulze u. H. Fricke, *Z. Physik* **86**, 541, 821 (1933).

werden von den Potentialbergen u. a. auf diesen Punkt hin abgelenkt. An einer solchen Stelle müßte der Übergang in den Bogen bei kleinerem Entladungsstrom vor sich gehen als an einem einzelnen runden Teilchen, und auf Kathoden, die, wie nach der Behandlung der Hg-Kathode mit N_2 , mit vielen kleinen Teilchen bedeckt sind, müßten sich immer solche Stellen finden lassen. An der mit N_2 behandelten Kathode lagen die Übergänge in der Tat am tiefsten. Hierzu wurde noch folgender Versuch durchgeführt: Zwei Glaswollfäden von $2-3 \cdot 10^{-2}$ mm Durchmesser und etwa 8 mm Länge wurden unter dem Stereomikroskop SMXX (Zeiss) zu einem spitzen Winkel zusammengeschmolzen (Abb. 16). Diese Gabel wurde gleichzeitig mit einem gleich langen geraden Stück Glaswolle auf die Oberfläche der Hg-Kathode gebracht und bei 0,5 bis 2 Torr He eine anomale GE gebrannt. Bei abgeschaltetem Parallelkondensator wurde der Strom langsam gesteigert, die Brennspannung oszillographiert und zunächst visuell beobachtet. Bei langsamer Stromsteigerung traten die bereits erwähnten schnellen Übergänge in die BE kurz hinter der Spitze der Gabel auf (Abb. 16, Pfeile). Das winzige blaue Leuchten schien von einem einzigen Punkt auszugehen, der symmetrisch zur Gabel lag. Daß die Übergänge tatsächlich zwischen den Schenkeln der Gabel stattfanden, konnte mikroskopisch beobachtet werden. An den Schenkeln der Gabel, an dem geraden Faden und sonst auf der Kathode trat kein Umschlag auf. Die Bewegung der Gabel war ein langsames Treiben in Richtung des spitzen Endes. Bei Stromsteigerung dehnte sich der leuchtende Punkt zu einer Linie in Richtung auf das offene Ende der Gabel aus, das Flimmern der Umschläge wurde sichtbar, die Übergänge zahlreicher, und die Entladung verharrte länger im Bogenzustand. Bei weiterer Stromsteigerung traten dann auch Übergänge an den Schenkeln der Gabel und an dem geraden Faden auf. Entstanden bei einer Stromsteigerung länger lebende Bögen mit hellem Brennfleck, so an derselben Stelle, wo vorher die kurzen Übergänge stattfanden. Die Gabel geriet dabei in turbulente Bewegung und wurde meist aufgebrochen. Legten sich die beiden Schenkel einer aufgebrochenen Gabel zufällig wieder zu einem spitzen Winkel aneinander, so trieben sie bereits bei kurzzeitigen Übergängen, die wieder kurz hinter dem Berührungspunkt auftraten, auseinander. — Nach dem oben entwickelten Modell wäre die Erklärung dieser Vorgänge etwa folgende: Die Glasfäden laden sich positiv auf und erzeugen durch Ablenkung der Ionen um sich einen Streifen erhöhter Ionenstromdichte. Bei einer Gabel muß also zwischen den Schenkeln ein Punkt festzulegen sein, wo das Feld vor der Kathode so verzerrt ist, daß sich die beiden inneren Streifen erhöhter Ionenstromdichte zu durchdringen beginnen. Hier beginnt also ein Gebiet noch stärker erhöhter Ionenstromdichte, was bei Stromsteigerung an dieser Stelle zum Übergang in die BE führen muß. — Wenn das aufgeladene Isolierteilchen dünn genug ist, ergibt sich in Verbindung mit dem Gedanken von Güntherschulze, Fricke und Druyvesteyn⁵¹⁾ eine weitere Konsequenz: Reicht die auf dem Teilchen sitzende positive Ladung aus, um nach Druyvesteyn Feldelektronen durch den Isolator hindurch in den Entladungsraum zu emittieren, so ionisieren diese, und die entstehenden Ionen fliegen auf das Isolierteilchen zu. Hier werden sie größtenteils auf den bewußten Gürtel erhöhten Ionen-



Abb. 16. Zu den Übergängen an feinen Glasfäden auf einer Hg-Kathode

stroms abgelenkt. Eine solche Feldemission würde also eine raumladungsbedingte Feldemission neben dem Teilchen unterstützen. Da sich in einer anomalen Entladung mit dem Strom der Kathodenfall erhöht, erhöht sich auch die Ladung auf dem Isolierteilchen und damit die Feldelektronenemission, so daß die Stromdichte neben dem Teilchen auch aus diesem Grunde höher ist bzw. stärker steigt, als der makroskopische Wert.

Bei veränderten Dimensionen könnten ähnliche Vorgänge auch bei höheren Drucken auftreten.

Da neu erzeugte Oxydschichten keine bogenbegünstigende Wirkung haben, wohl aber nicht einheitliche, hatten Price, Gambling und Edels⁶⁾¹⁷⁾ angenommen, daß grundsätzlich nur die feldstärkeerhöhende Wirkung der durch Oxydteilchen dargestellten Unebenheiten auf der Kathode die Ursache der Bogenbildung ist. Die beschriebenen Versuche deuten aber daraufhin, daß auch die feldverzerrende Wirkung beteiligt sein kann, daß also auch ebene Isolierteilchen enthaltende Kathodenoberflächen die Bogenbildung begünstigen müßten.

Herrn Professor Dr. R. Seeliger und Herrn Professor Dr. H. Wulfhekel möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihr stetes Interesse herzlich danken.

Greifswald, Institut für Gasentladungsphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1960.

Absorption und Photochemie von AgCl-Kristallen mit zweiwertigen Kationen- und Anionenzusätzen¹⁾

Von A. Scholz

Mit 10 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die zweiwertigen Kationen bewirken in den AgCl-Kristallen mit zweiwertigen Kationen- und Anionenzusätzen eine Veränderung der optischen Absorption bei -185°C im Vergleich zu AgCl-Kristallen mit Ag_2S - bzw. Ag_2Se -Dotierung. Hierbei werden im allgemeinen die optischen Absorptionsbanden verschoben um etwa 0,05 eV bis 0,15 eV. Photochemisch sind solche Mischkristalle bei tiefen Temperaturen ($T < -150^{\circ}\text{C}$) nahezu unempfindlich. Eine photochemische Verfärbung erhält man erst ab etwa -130°C . Gedeutet werden diese Erscheinungen durch eine Verringerung der Gitterkonzentration an isolierten und assoziierten Silberionen auf Zwischengitterplatz infolge des zweiwertigen Kationenzusatzes.

I. Einleitung

AgBr- und AgCl-Kristalle mit zweiwertigen Anionen (S^{--} , Se^{--}) wurden in bezug auf Lichtabsorption und photochemische Erscheinungen bereits eingehend untersucht²⁾³⁾⁴⁾. Hierbei ist im Gegensatz zu undotierten Kristallen bei tiefen Temperaturen noch eine beträchtliche Fehlordnung vorhanden. Die optischen Eigenschaften dieser Kristalle werden von den fehlgeordneten Teilchen (wie S'_G , $[\text{Ag}'_G \text{S}'_G]$, $[\text{Cl}'_G \text{S}'_G]$ usw.) maßgebend mitbestimmt. Durch weitere Zugabe von zweiwertigen Kationen (Cd^{++} , Pb^{++} , Ca^{++} usw.) wird die Fehlordnung nochmals modifiziert. Diese Änderung in der Fehlordnung muß sich in der optischen Absorption und dem photochemischen Verhalten der Kristalle bemerkbar machen. Deshalb wurden AgCl-Kristalle mit Ag_2S - (bzw. Ag_2Se -) sowie CdCl_2 - bzw. PbCl_2 - bzw. CaCl_2 -Zusätzen untersucht. Gemessen wurde die Lichtabsorption solcher Kristalle gegen nichtdotierte AgCl-Vergleichskristalle.

Sämtliche Kristallplättchen, die eine Dicke von etwa 0,5 mm besaßen, wurden vor der Messung bei etwa 440°C etwa 15 min lang getempert und anschließend auf $+20^{\circ}\text{C}$ abgeschreckt.

¹⁾ Analoge Versuche an AgBr mit zweiwertigen Anionen- und Kationenzusätzen wurden von Herrn Dipl.-Phys. G. Scheidler durchgeführt.

²⁾ O. Stasiw, Z. Elektrochem. **56**, 749 (1952).

³⁾ Ch. Volke, Ann. Physik **19**, (6) 203 (1956).

⁴⁾ A. Scholz, Ann. Physik **19**, (6) 175 (1956).

II. Optische Absorption

Der Einbau von etwa 1 Mol-% NaCl in AgCl mit Ag₂S ergibt keine wesentliche Änderung der Zusatzabsorption bei -180 °C. Die Bande 455 mμ wird durch die NaCl-Dotierung etwas stärker hervorgehoben.

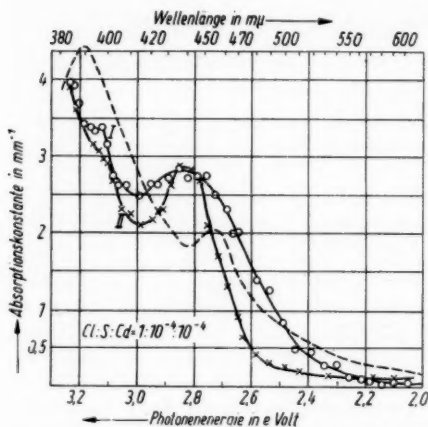


Abb. 1. AgCl + 0,01 Mol-% Ag₂S + 0,01 Mol-% CdCl₂. Kurve I (—○—○—○—): Absorption des Kristalls, gemessen bei -185 °C; Kurve II (—×—×—×—): Veränderung der Absorption (gemessen bei -185 °C) infolge Erwärmen des Kristalls auf +20 °C für 40 Stunden lang. Die gestrichelte Kurve bedeutet die Absorption eines AgCl-Kristalls mit 0,01 Mol-% Ag₂S bei -185 °C; sie wurde zum Vergleich eingezeichnet

Dagegen wird durch die Zugabe von zweiwertigen Kationen (Cd⁺⁺, Pb⁺⁺, Ca⁺⁺, Cu⁺⁺) die optische Absorption bei -185 °C der AgCl-Kristalle mit Ag₂S- bzw. Ag₂Se-Dotierung beträchtlich verändert. Dies ist aus den Abb. 1 bis 5 ersichtlich. In diesen Abbildungen wurde zum Vergleich die Zusatzabsorption von AgCl mit Ag₂S bzw. Ag₂Se gestrichelt eingezeichnet⁴⁾ 5).

In AgCl-Mischkristallen mit Ag₂S- und CdCl₂-Dotierung bewirkt, das CdCl₂ eine Verschiebung der Absorptionsbande bei -180 °C nach dem kurzwelligen hin (Abb. 1). Die Maxima der Absorptionsbanden liegen bei 438 mμ und 390 mμ (Abb. 1). Bei einigen Kristallschmelzen (AgCl + 0,02 Mol-% Ag₂S + 0,03 Mol-% CdCl₂) waren die Banden bedeutend stärker aus-

Tabelle 1

Mischkristalle	Lage des Banden-maximums	Verschiebung $\Delta\varepsilon$ der Banden gegenüber denen der Kristalle ohne Kationen
AgCl + 0,01 Mol-% Ag ₂ S + 0,01 Mol-% CdCl ₂	2,84 eV	$\Delta\varepsilon = (2,84 - 2,74) \text{ eV} = 0,10 \text{ eV}$
AgCl + 0,02 Mol-% Ag ₂ Se + 0,03 Mol-% CdCl ₂	a) 2,73 eV b) 3,1 eV	$(\Delta\varepsilon)_a = (2,73 - 2,63) \text{ eV} = 0,10 \text{ eV}$ $(\Delta\varepsilon)_b = (3,1 - 2,92) \text{ eV} = 0,18 \text{ eV}$
AgCl + 0,02 Mol-% Ag ₂ Se + 0,03 Mol-% PbCl ₂	2,63 eV keine Bande, bloß eine Stufe	$\Delta\varepsilon = (2,63 - 2,63) \text{ eV} = 0,00 \text{ eV}$
AgCl + 0,02 Mol-% Ag ₂ S + 0,02 Mol-% CuCl ₂	2,53 eV	$\Delta\varepsilon = (2,53 - 2,74) \text{ eV} = -0,21 \text{ eV}$
AgCl + 0,01 Mol-% Ag ₂ S + 0,01 Mol-% CaCl ₂	2,69 eV	$\Delta\varepsilon = (2,69 - 2,74) \text{ eV} = -0,05 \text{ eV}$

⁵⁾ Ch. Volke, Z. Physik **138**, 623 (1954).

geprägt als in Abb. 1. Die Erwärmung der Kristalle auf $+20^\circ\text{C}$ bewirkt keinen Abbau der Bande $438\text{ m}\mu$, sondern sie wird dadurch stärker hervor-gehoben (Abb. 1).

In AgCl- mit Ag_2S - und CdCl_2 -Zusatz erhält man für die Absorption bei -180°C wieder zwei Banden bei $455\text{ m}\mu$ und $400\text{ m}\mu$, gegenüber $475\text{ m}\mu$ und $425\text{ m}\mu$ für AgCl mit Ag_2S ohne CdCl_2 (Abb. 2).

In AgCl mit Ag_2S und PbCl_2 wird durch das PbCl_2 die Bandenstruktur bei -180°C nahezu be-seitigt. Man erhält nur noch eine Stufe bei $470\text{ m}\mu$ für die Zusatz-absorption bei -180°C (Abb. 3). Analog ist die Wirkung des PbCl_2 in Mischkristallen AgCl- mit Ag_2S - und PbCl_2 -Zusatz.

In AgCl-Kristallen mit $0,01\text{ Mol.-% Ag}_2\text{S}$ + etwa $0,01\text{ Mol.-% CuCl}_2$ erhält man eine Bande bei $490\text{ m}\mu$ (Abb. 4) sowie einige kleinere Stufen für die Kurve der Zusatzabsorption bei -180°C .

Dagegen zeigt die bei -185°C an AgCl-Kristallen mit Ag_2S - sowie CaCl_2 -Dotierung gemessene Absorption eine recht ausgeprägte Bande bei $460\text{ m}\mu$ (Abb. 5); im kurzwelligeren ($\lambda < 440\text{ m}\mu$) erfolgt dann kein weiterer Anstieg.

In der nun folgenden Tab. 1 sind die Bandenmaxima der Zusatzabsorption für die jeweiligen Mischkristalle dargestellt. Weiterhin wurden die Verschie-bungen dieser Banden gegenüber den Banden $455\text{ m}\mu$ bzw. $475\text{ m}\mu$ eingetragen.

Durch die zweiwertigen Kationenzusätze wird also die Zusatzabsorption nicht einheitlich verändert, sondern es kommen stets individuelle Effekte vor.

III. Photochemische Erscheinungen

a) Allgemeines

Bei Ag_2S -haltigen AgCl-Kristallen hat eine Variation der thermischen Vorbehandlung (Änderung der Temperatur des Temperns, Dauer des Tem-perns, Abschreckgeschwindigkeit) nur einen geringen, nicht definierten Ein-fluß auf die photochemische Empfindlichkeit. Desgleichen wird durch ein-wertige Kationenzusätze, z. B. NaCl nur wenig die photochemische Empfind-lichkeit der Mischkristalle AgCl mit Ag_2S und NaCl verändert im Vergleich zu den Kristallen ohne NaCl [siehe ⁴⁾, S. 181]. — Dagegen bewirken zweiwertige Kationenzusätze in Ag_2S -haltigen AgCl-Kristallen, daß diese bei tiefen Tem-peraturen ($T < -130^\circ\text{C}$) photochemisch nicht verfärbbar sind.

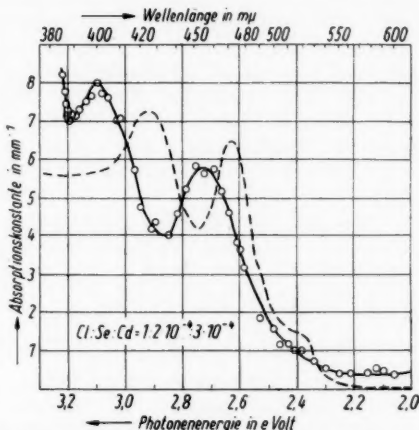


Abb. 2. AgCl + $0,02\text{ Mol.-% Ag}_2\text{S}$ + $0,03\text{ Mol.-% CdCl}_2$. Kurve (—○—○—○—): Absorption des Kristalls, gemessen bei -185°C . Die gestrichelte Kurve bedeutet die Absorption eines AgCl-Kristalls mit Ag_2S bei -185°C .

Man erhält an AgCl -Kristallen mit Ag_2S - und CdCl_2 -Dotierung erst für Bestrahlungstemperaturen über -130°C ^{6) 7)} eine merkliche photochemische Verfärbung (Abb. 6 u. 7). Kennzeichnend für das photochemische Absorptionsspektrum ist die langwellige Bande $750\text{ m}\mu$ (Abb. 6), welche auch in AgCl -Kristallen mit Ag_2S ohne CdCl_2 auftritt ^{4) 7)}. Weiterhin wurde für das Bandenmaximum $750\text{ m}\mu$ die photochemische Absorption in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur gemessen (Abb. 7). Die gemessenen Absorptionskonstanten stellen annähernd Sättigungswerte dar für die jeweilige Bestrahlungstemperatur. So ergibt sich eine Kurve, die von -250°C bis -130°C kaum eine wachsende Tendenz zeigt, um dann von etwa -120°C an recht steil anzusteigen (Abb. 7). Zum Vergleich wurde in Abb. 7 auch die entsprechende Kurve für Ag_2S -haltiges AgCl ohne CdCl_2 gestrichelt eingezeichnet. Deutlich kann man den Unterschied erkennen ⁷⁾!

Ähnliches Verhalten wie AgCl mit Ag_2S und CdCl_2 zeigen auch die Mischkristalle AgCl - mit Ag_2S - und PbCl_2 -Dotierung, sowie AgCl mit Ag_2S und CaCl_2 .

Dagegen AgCl -Kristalle mit Ag_2S - und CuCl_2 -Dotierung werden erst ab etwa -110°C merklich verfärbbar. Man erhält dann nicht mehr die langwellige Bande $750\text{ m}\mu$ sondern ein breites Absorptionsgebiet mit dem Maximum bei etwa $620\text{ m}\mu$ (Abb. 8).

b) Photochemie in Abhängigkeit von der Vorbestrahlung bei höherer Temperatur

Bei diesen Versuchen (Abb. 9 u. 10) an AgCl - mit Ag_2S - und CdCl_2 -Zusatz erfolgte die Vorbestrahlung mit $405\text{ m}\mu$ bei etwa -90°C ; die dabei erzeugte Verfärbung wurde danach durch Rotbestrahlung ($660\text{ m}\mu$ bis $780\text{ m}\mu$) ausgebleicht. Anschließend wurden solche Kristalle bei -180°C mit $405\text{ m}\mu$ belichtet ⁷⁾. Erfolgt die Rotbelichtung bei tieferen Temperaturen (-100°C), dann werden die Kristalle bei -180°C photochemisch empfindlich infolge der Vorbestrahlung (Abb. 9). Dagegen bewirkt Rotbelichtung bei etwa -75°C , daß die Kristalle trotz der Vorbestrahlung photochemisch unempfindlich bleiben bei -180°C (Abb. 10).

c) Fluoreszenzerscheinungen

Diese wurden lediglich qualitativ als Nebenerscheinung beobachtet. Hierbei ergab sich: Wird ein Mischkristall AgCl mit $0,01\text{ Mol-\% Ag}_2\text{S}$ + $0,01\text{ Mol-\% CdCl}_2$ mit $405\text{ m}\mu$ starke Intensität (etwa $10^{15} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$) bei -180°C bzw. -140°C bestrahlt, dann setzt die rötliche Fluoreszenz nicht sofort mit Einschalten des Primärlichtes $405\text{ m}\mu$ ein, sondern beginnt erst nach etwa 10 s ganz allmählich anzuwachsen ⁸⁾. Erneutes späteres Ein- und Ausschalten des Primärlichtes bewirkt, daß das Fluoreszenzlicht dem Primärlicht $405\text{ m}\mu$ trägehastlos folgt. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu AgCl -Kristallen mit Ag_2S ohne CdCl_2 , bei denen die Fluoreszenz sofort mit dem Primärlicht $405\text{ m}\mu$ (starke Intensität) einsetzt. Durch Erwärmen des Mischkristalls AgCl mit Ag_2S und CdCl_2 für mehrere Stunden auf $+20^\circ\text{C}$ bzw. Rotbelichtung bei -90°C erhält man wieder das Nachhinken der Fluoreszenz hinter dem Primärlicht $405\text{ m}\mu$.

Erklärt wird diese Erscheinung durch die Existenz von flachen Elektronenfallen dicht unter dem Leitungsband; diese müssen erst gefüllt werden, bevor die Elektronen in tiefer gelegene Fangstellen gelangen, wobei dann das Fluoreszenzlicht emittiert wird.

⁶⁾ O. Stasiw, Z. Physik **130**, 39 (1951).

⁷⁾ A. Scholz, Ann. Physik **3**, (7) 298 (1959).

⁸⁾ Die Halbwertszeit des Anklingvorganges beträgt etwa 30 s (gemessen vom Zeitpunkt des Einschaltens des Primärlichtes).

IV. Theoretische Überlegungen

Die Änderung von Zusatzabsorption und Photochemie bei AgCl-Mischkristallen mit Ag_2S (bzw. Ag_2Se) und zweiwertigen Kationenzusätzen gegenüber solchen ohne zweiwertigen Kationenzusatz wird offenbar bewirkt durch die modifizierte Fehlordnung⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾ in den Kristallen. Dabei kann man annehmen, daß die zweiwertigen Kationen wie Cd^{++} , Pb^{++} , Ca^{++} , usw. auf positiven Gitterplätzen im Wirtsgitter AgCl eingebaut werden¹²⁾. In einem Mischkristall AgCl mit Ag_2S - und CdCl_2 -Dotierung können bei tiefen Temperaturen folgende Fehlstellen¹³⁾ existieren: 1. S'_{\square} , $[\text{Ag}'_{\square}\text{S}'_{\square}]$, $[\text{Cl}'_{\square}\text{S}'_{\square}]$, Ag'_{\square} , Cl'_{\square} bedingt durch den Ag_2S -Zusatz, 2. Cd'_{\square} , $[\text{Cd}'_{\square}\text{Ag}'_{\square}]$, $[\text{Cd}'_{\square}\text{S}'_{\square}]$, Ag'_{\square} infolge des weiteren CdCl_2 -Zusatzes. Es wären eventuell noch weitere, größere Aggregate möglich, wie z. B. $\text{S}'_{\square}[\text{Ag}'_{\square}\text{Cd}'_{\square}]$, $[\text{Cl}'_{\square}\text{S}'_{\square}][\text{Cd}'_{\square}\text{Ag}'_{\square}]$, usw.

a) Fehlordnung — Zusatzabsorption

Leider bewirken die verschiedenen zweiwertigen Kationen bei den Mischkristallen ein ganz unterschiedliches Verhalten in der Zusatzabsorption wie aus Tab. 1 ersichtlich ist. Deshalb ist es auch nicht möglich, eine ein-

⁹⁾ J. Teltow, Ann. Physik **5**, (6) 63 bzw. 71 (1949).

¹⁰⁾ O. Stasiw, Z. Physik **127**, 622 (1950).

¹¹⁾ J. Teltow, Z. physik. Chem. **195** (3), 213 (1950).

¹²⁾ E. Schöne, O. Stasiw u. J. Teltow, Z. Physik. Chem. **197** (3), 145 (1951).

¹³⁾ Die Indizes G , \square , wie z. B. Ag'_{\square} oder Cl'_{\square} , bedeuten: Ion auf Gitterplatz, Ion auf Zwischengitterplatz, Ionenlücke. Die positiven und negativen Überschußladungen gegenüber dem Gitter werden markiert durch die Symbole „'“ und „'“, wie z. B. in Ag'_{\square} oder in Cl'_{\square} .

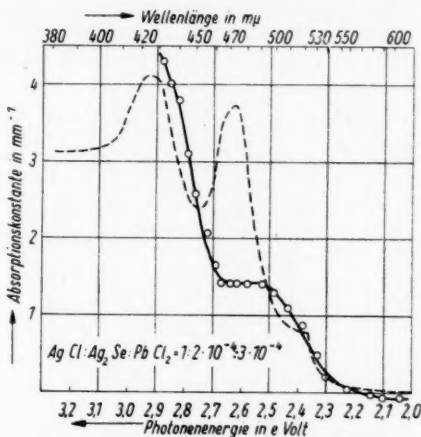


Abb. 3. $\text{AgCl} + 0,02 \text{ Mol-\% Ag}_2\text{Se} + 0,08 \text{ Mol-\% PbCl}_2$. Kurve (—○—○—○—): Zusatzabsorption, gemessen bei -250°C . Zum Vergleich wurde die Absorption bei -185°C eines AgCl -Kristalls mit Ag_2Se -Dotierung gestrichelt eingezeichnet

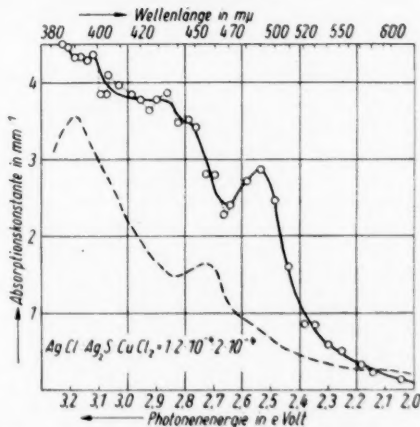


Abb. 4. $\text{AgCl} + 0,02 \text{ Mol-\% Ag}_2\text{S} + 0,02 \text{ Mol-\% CuCl}_2$. Kurve (—○—○—○—): Zusatzabsorption bei -185°C . Die gestrichelte Kurve bedeutet die Absorption bei -185°C eines AgCl -haltigen AgCl -Kristalls

heitliche Zuordnung von Absorptionsbanden und Störstellen zu treffen. Weiterhin muß man beachten, daß die gemessene Zusatzabsorption ($\lambda > 380 \text{ m}\mu$) höchstens 5% der vorhandenen Absorptionszentren entspricht.

Im AgCl mit Ag_2S - und CdCl_2 -Zusatz können folgende Fehlstellen als Absorptionszentren fungieren: $[\text{Cd}'_g \text{S}'_g]$ -Assoziat im Innern der Mosaikblöcke, $\text{Ag}'_\square [\text{Cd}'_g \text{S}'_g]$ -Komplexe, $[\text{Cl}'_\square \text{S}'_g]$ -Assoziat in deren Nachbarschaft $[\text{Cd}'_g \text{Ag}'_\square]$ eingebaut sind, usw. Weiter kommen dafür in Frage Störstellen,

die an Versetzungslinien, Versetzungssprünge oder Mosaikgrenzen eingebaut sind.

Die einfachste Möglichkeit besteht zweifellos in der Zuordnung der Bande $438 \text{ m}\mu$ (Abb. 1) zu den $[\text{Cd}'_g \text{S}'_g]$ -Komplexen im Volumen. Die geringe Energieverschiebung $\Delta\varepsilon = 0,10 \text{ eV}$ gegen die Bande $455 \text{ m}\mu$, welche isolierten S'_g -Ionen zugeordnet wird³⁾, kann man nach O. Stasi⁹⁾ so interpretieren: Die Verschiebung $\Delta\varepsilon$ nach dem kurzwelligeren wird annähernd entsprechen der Bindungsenergie des $[\text{Cd}'_g \text{S}'_g]$ -Assoziats im Kristallinneren. Hierfür ist aber nicht nur die Coulombsche Energie, sondern auch Polarisations-, Abstoßungs-, und Van der Waalsche Energie mitentscheidend. Eindeutige Kriterien der Zuordnung gibt es je-

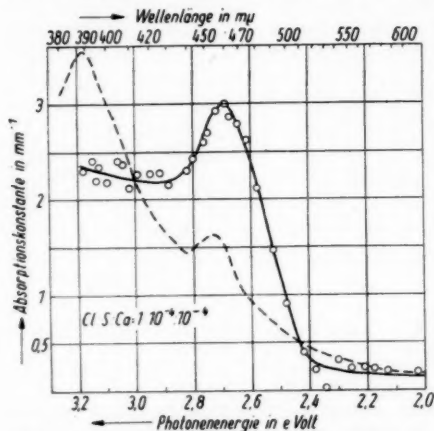
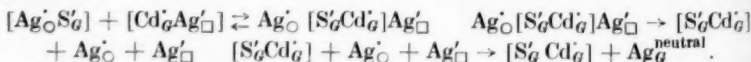


Abb. 5. AgCl + 0,01 Mol.-% Ag_2S + 0,01 Mol.-% CaCl_2 . Kurve (—○—○—○—): Zusatzabsorption bei -185°C . Die gestrichelte Kurve ist die Zusatzabsorption bei -185°C von einem Ag_2S -haltigen AgCl-Kristall

doch nicht; denn auch aus dem thermischen Verhalten der Bande $438 \text{ m}\mu$ (Abb. 1) kann man nicht auf die Struktur der Zentren schließen.

Die Entstehung der $[\text{Cd}'_g \text{S}'_g]$ -Komplexe im Kristallinneren könnte nach folgendem Wanderungsmechanismus der Ionen erfolgen^{9) 12)}: Zunächst werden während des raschen Abschreckens der Kristalle von 440°C auf Zimmertemperatur die $[\text{Ag}'_g \text{S}'_g]$ und $[\text{Cd}'_g \text{Ag}'_\square]$ -Komplexe erzeugt¹⁴⁾. Während des Lagern der Kristalle bei Zimmertemperatur¹⁵⁾ vor der Untersuchung bei -180°C können dann die $[\text{Cd}'_g \text{S}'_g]$ -Assoziat entstehen: Hierbei wandern $[\text{Cd}'_g \text{Ag}'_\square]$ zu den Komplexen $[\text{Ag}'_g \text{S}'_g]$; anschließend springt das assoziierte Ag'_\square -Ion in die Ag'_\square , so daß ein $[\text{Cd}'_g \text{S}'_g]$ zurückbleibt. Das Reaktionsschema hierfür ist:



¹⁴⁾ Die chemischen Reaktionen $\text{Ag}'_\square + \text{S}'_g \rightleftharpoons [\text{Ag}'_\square \text{S}'_g]$ und $\text{Cd}'_g + \text{Ag}'_\square \rightleftharpoons [\text{Cd}'_g \text{Ag}'_\square]$ werden wegen der großen Ionenbeweglichkeit der Ag'_\square - und Ag'_\square -Teilchen viel rascher verlaufen als die Bildung der $[\text{Cd}'_g \text{S}'_g]$ -Assoziat.

¹⁵⁾ Diese Lagerung bei Zimmertemperatur beträgt etwa 10–15 Minuten und wird bestimmt durch die Versuchsbedingungen: Einspannen des Kristalls im Kryostaten, Evakuieren des Kryostaten, Einfüllen von flüssiger Luft.

Natürlich können auch $[Cd'_gAg'_g]$ zu isolierten S'_g hindiffundieren, wobei anschließend die Silberlücke wegwandert. Unter Umständen (bei hohen Temperaturen!) wäre auch die Reaktion $Cd'_g + S'_g \rightleftharpoons [Cd'_gS'_g]$ direkt möglich. Hierbei würde das Cd'_g direkt wandern über Zwischengitterplätze ohne Benutzung einer Silberlücke¹³⁾.

Die Unterschiede des Absorptionsspektrums für andere zweiwertige Kationen (Pb^{++} , Cu^{++} , Ca^{++}) können durch den Einfluß von Versetzungslinien und -sprüngen bedingt sein. Genauer wird diese Frage in der Dissertation von G. Scheidler (erscheint demnächst) erörtert. Insbesondere die Nichtexistenz einer Bande (Abb. 3) in dotierten Kristallen mit Pb^{++} -Zusatz wird von G. Scheidler durch die Wirkung von Versetzungslinien und -sprüngen erklärt.

b) Fehlordnung — Photochemie

Die Versuche der Abb. 6 und 7 können erklärt werden auf Grund der beiden Annahmen:

α) die zweiwertigen Kationen (z. B. Cd^{++}) bewirken in den Mischkristallen (z. B. $AgCl + 0,01 \text{ Mol.}\% Ag_2S + 0,01 \text{ Mol.}\% CdCl_2$), daß die Zahl der isolierten und assoziierten Ag'_g -Ionen stark vermindert wird im Vergleich zu den Mischkristallen ohne zweiwertige Kationen (z. B. $AgCl + 0,01 \text{ Mol.}\% Ag_2S$);

β) an der Bildung von photochemischen Reaktionsprodukten sind Ag'_g -Ionen wesentlich beteiligt^{7) 10)}.

Es soll nun die Annahme α) genauer untersucht werden. In einem AgCl-Kristall mit Ag_2S - und $CdCl_2$ -Dotierung sind bei tiefen Temperaturen im Gitter folgende Fehlstellen eingebaut: Ag'_g , Ag'_g , Cl'_g , S'_g , Cd'_g , $[Ag'_gS'_g]$, $[Cl'_gS'_g]$, $[Cd'_gAg'_g]$, $[Cd'_gS'_g]$ und eventuell noch größere Aggregate. Für die weiteren Betrachtungen werden als Bezeichnungen eingeführt:

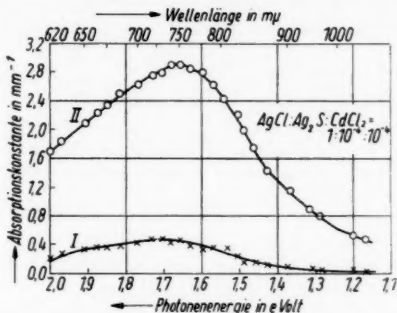


Abb. 6. $AgCl + 0,01 \text{ Mol.}\% Ag_2S + 0,01 \text{ Mol.}\% CdCl_2$. Kurve I: Photochemische Absorption bei $-185^\circ C$ infolge Bestrahlung mit $405 \text{ m}\mu$ 1 Stunde lang bei $-130^\circ C$. Kurve II: Photochemische Absorption bei $-185^\circ C$ infolge weiterer Bestrahlung mit $405 \text{ m}\mu$ 1 Stunde lang bei $-97^\circ C$

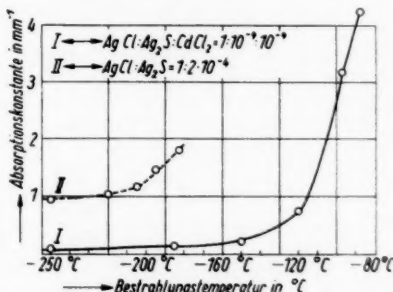


Abb. 7. $AgCl + 0,01 \text{ Mol.}\% Ag_2S + 0,01 \text{ Mol.}\% CdCl_2$. Absorptionskurve I: Sättigungswerte der Photochemie für $\lambda = 750 \text{ m}\mu$ bei $-150^\circ C$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur. Die Bestrahlung erfolgte mit $405 \text{ m}\mu$ bei verschiedenen Temperaturen in der Reihenfolge von tieferer zu höherer Temperatur. Die Bestrahlungsdauer betrug stets je 1 Stunde. Kurve II: (gestrichelt): Sättigungswerte der Photochemie als Funktion der Bestrahlungstemperatur für Ag_2S -haltiges AgCl ohne $CdCl_2$

¹⁰⁾ O. Stasiw, Z. Physik **134**, 106 (1952).

$x_F, s.$ = Gitterkonzentration der jeweiligen Fehlstellensorte¹⁷⁾ F. S.;
 y_A = Gitterkonzentration aller A-Teilchen, sowohl isoliert als auch assoziiert¹⁷⁾.

Hiermit erhält man nun:

$$\begin{aligned} y_s &= x_s' + x_{Ag_0} s_g' + x_{Cl_0} s_g' + x_{Cd_0} s_g' & y_{cd} &= x_{cd_0} + x_{Cd_0} x_{Ag_0}' + x_{Cd_0} s_g' \\ y_{Ag_0} &= x_{Ag_0}' + x_{Ag_0} s_g' & y_{Cl_0} &= x_{Cl_0}' + x_{Cl_0} s_g'. \end{aligned}$$

Im Mischkristall AgCl mit Ag₂S und CdCl₂ gilt die Neutralitätsbedingung:

$$x_{Ag_0}' + x_{Cl_0}' + x_{Cd_0}' = x_s' + x_{Ag_0}'.$$

Hieraus folgt nun durch Umformungen die Beziehung:

$$y_{Ag_0}' + y_{Cl_0}' = y_s - [x_{cd_0} s_g' + x_{cd_0}' - x_{Ag_0}'] = y_s - f(y_{cd}).$$

Was kann man nun über $f(y_{cd}) = x_{cd_0} s_g' + x_{cd_0}' - x_{Ag_0}'$ aussagen?

Es gilt in den Mischkristallen AgCl + Ag₂S + CdCl₂ bestimmt¹⁸⁾:

$x_{Ag_0}' \leq x_{cd_0}'$. Es kann sogar x_{Ag_0}' bedeutend kleiner sein als x_{cd_0}' falls $x_{Ag_0}' \neq 0$ ist, gemäß $x_{Ag_0}' \cdot x_{Ag_0} = k(T)$ für tiefe Temperaturen. Es gilt also auf jeden Fall für tiefe Temperaturen¹⁹⁾

$$f(y_{cd}) = x_{cd_0}' + x_{cd_0} s_g' - x_{Ag_0}' > 0 \text{ für } y_{cd} > 0.$$

y_s und y_{cd} sind durch die Zusätze im Mischkristall fest vorgegeben. Weiterhin kann man $f(y_{cd}) = x_{cd_0} s_g' + x_{cd_0}' - x_{Ag_0}'$ als eine monoton steigende

Funktion von y_{cd} mit $f(0) = 0$ ansehen. Ihr Verlauf wird bestimmt durch die Massenwirkungsgesetze. Aus der Formel

$$y_{Ag_0}' + y_{Cl_0}' = y_s - f(y_{cd}) \quad (1)$$

kann man deshalb schließen: Die Cd⁺⁺-Ionen bewirken eine Verringerung von $y_{Ag_0}' + y_{Cl_0}'$, somit vor allem auch von y_{Ag_0}' gegenüber den entsprechenden AgCl-Kristallen mit Ag₂S ohne CdCl₂, wofür ja $y_{cd} = 0$ gilt.

Man kann lediglich feststellen, daß y_{Ag_0}' verringert wird. Jedoch gibt die Formel (1) keine Auskunft über die quantitativen Werte der Verminderung, weil $f(y_{cd})$ nicht bekannt ist. Die quantitativen Werte von $x_{cd_0} s_g'$, x_{cd_0}' , x_{Ag_0}' werden bestimmt durch die Massenwir-

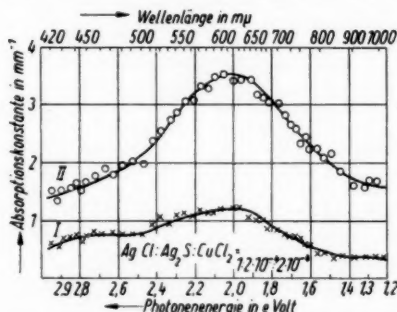


Abb. 8. AgCl + 0,02 Mol.-% Ag₂S + 0,02 Mol.-% CuCl₂. Kurve I: Photochemische Verfärbung bei -120 °C infolge Bestrahlung mit 405 mμ 1 Stunde lang bei -97 °C. Kurve II: Photochemische Absorption bei -120 °C nach weiterer Bestrahlung mit 405 mμ 1 Stunde lang bei -85 °C

¹⁷⁾ Z. B. ist x_{Ag_0}' = Gitterkonzentration der isolierten Ag₀-Ionen; dagegen ist $y_{Ag_0}' = x_{Ag_0}' + x_{Ag_0} s_g'$ = Konzentration aller Ag₀-Ionen.

¹⁸⁾ In AgCl mit CdCl₂ ohne Ag₂S haben wir als Neutralitätsbedingung $x_{cd_0}' + x_{Ag_0}' + x_{Cl_0}' = x_{Ag_0}'$. Hieraus folgt $x_{cd_0}' = x_{Ag_0}'$, weil in solchen Kristallen gemäß $x_{Ag_0}' \cdot x_{Ag_0} = k(T)$ für tiefe Temperaturen $x_{Ag_0}' = x_{Cl_0}' = 0$ gilt.

¹⁹⁾ $f(y_{cd}) = 0$ für $y_{cd} > 0$ wäre nur dann möglich, wenn $x_{cd_0} s_g' = 0$ und $x_{cd_0}' = x_{Ag_0}'$ gilt. Jedoch dieser Fall ist sehr unwahrscheinlich, da durchaus Cd₀S₀ entstehen können, und auch experimentell nachweisbar sind.

kungsgesetze. Jedoch sind die Massenwirkungskonstanten unbekannt. Außerdem sind nicht alle Gleichgewichte der Reaktionen bei tiefen Temperaturen eingestellt, sondern zum Teil von hohen Temperaturen abgeschreckt worden.

Analoge Betrachtungen wie für CdCl_2 gelten auch für andere zweiwertige Kationenzusätze.

Sofern die Annahme β gültig ist, bestimmt die verringerte Gitterkonzentration an $\text{Ag}^{\cdot-}$ -Ionen das photochemische Verhalten der Mischkristalle AgCl mit Ag_2S und CdCl_2 -Zusatz. Infolge der geringeren $\text{Ag}^{\cdot-}$ -Ionen-Konzentration ist der mittlere Abstand zwischen $\text{Ag}^{\cdot-}$ -Ionen (isoliert oder assoziiert) und Elektronenfangstellen (z. B. $\text{Cl}_{\square}\text{S}_G$) bedeutend größer als in AgCl mit Ag_2S ohne CdCl_2 . Deshalb können bei tiefen Temperaturen ($T < -150^\circ\text{C}$) die $\text{Ag}^{\cdot-}$ -Ionen nicht zu den gefüllten Elektronenfangstellen (z. B. $\text{Cl}_{\square}\text{S}_G$) gelangen⁷⁾, so daß keine photochemischen Absorptionszentren²⁰⁾ entstehen (Abb. 6 u. 7). Dagegen bei höheren Temperaturen ($T > -120^\circ\text{C}$) können die $\text{Ag}^{\cdot-}$ -Ionen infolge ihrer größeren Beweglichkeit²⁰⁾ doch zu den Elektronenfangstellen hinkommen. Dies bedingt aber eine photochemische Verfärbbarkeit der Kristalle (Abb. 6 u. 7).

e) Deutung der Versuche über „Photochemie-Vorbestrahlung“

Auch diese Untersuchungen (Abb. 9 u. 10) kann man am ehe-

²⁰⁾ Diese Behauptung wird durch folgende Hypothese^{7) 4)} erklärt: Nur $\text{Ag}^{\cdot-}$ -Ionen innerhalb eines gewissen Bereichs um jede Elektronenfangstelle kommen für den photochemischen Effekt in Frage. Die Größe dieser photochemisch wirksamen Bereiche wächst mit Temperaturerhöhung, infolge der Temperaturabhängigkeit der $\text{Ag}^{\cdot-}$ -Ionenbeweglichkeit.

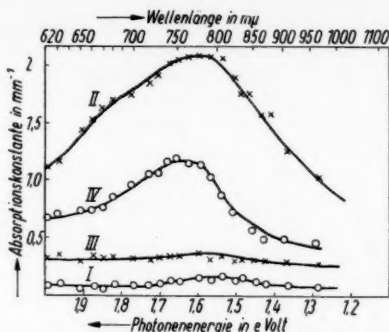


Abb. 9. $\text{AgCl} + 0,01 \text{ Mol.-% } \text{Ag}_2\text{S} + 0,01 \text{ Mol.-% } \text{CdCl}_2$. Kurve I: Photochemische Absorption bei -180°C nach Bestrahlung mit $405 \text{ m}\mu$ 1 Stunde lang bei -180°C . Kurve II: Photochemische Verfärbung bei -180°C infolge Bestrahlung mit $405 \text{ m}\mu$ 1 Stunde lang bei -95°C . Kurve III: Absorptionskurve bei -180°C nach Rotbestrahlung ($660 \text{ m}\mu$ bis $780 \text{ m}\mu$) $1\frac{1}{2}$ Stunden lang bei -100°C . Kurve IV: Erneuter Aufbau der photochemischen Verfärbung bei -180°C durch Bestrahlung mit $405 \text{ m}\mu$ 1 Stunde lang bei -180°C .

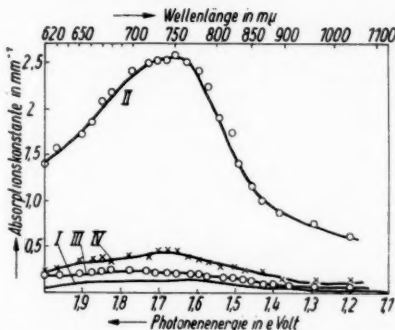


Abb. 10. $\text{AgCl} + 0,01 \text{ Mol.-% } \text{Ag}_2\text{S} + 0,01 \text{ Mol.-% } \text{CdCl}_2$. Kurve I: Keine photochemische Verfärbung (gemessen bei -180°C) nach Bestrahlung $405 \text{ m}\mu$ 1 Stunde lang bei -180°C . Kurve II: Photochemische Absorption bei -180°C infolge Bestrahlung mit $405 \text{ m}\mu$ $1\frac{1}{2}$ Stunden lang bei -90°C . Kurve III: (—○—○—○—): Ausbleichen der Verfärbung (gemessen bei -180°C) infolge Rotbelichtung ($660 \text{ m}\mu$ bis $780 \text{ m}\mu$) $1\frac{1}{2}$ Stunden lang bei -75°C . Kurve IV: (—×—×—×—): Sehr geringe photochemische Verfärbung (gemessen bei -180°C) infolge erneuter Bestrahlung mit $405 \text{ m}\mu$ 1 Stunde lang bei -180°C .

sten verstehen durch die Beteiligung von $\text{Ag}_{\text{O}}^{\cdot-}$ -Ionen an der Erzeugung der photochemischen Reaktionsprodukte⁷⁾.

Während des Ausbleichens der Vorverfärbung durch Rotlicht (Abb. 9 u. 10, Kurve III) können die $\text{Ag}_{\text{O}}^{\cdot-}$ -Ionen entweder 1. in der Nähe der Reste der Absorptionszentren bleiben, oder 2. sich recht weit von den Resten der Absorptionszentren entfernen.

Der Fall 1 wird eintreten bei tiefer Temperatur der Rotbelichtung (z. B. -100°C in Abb. 9); denn dann haben die $\text{Ag}_{\text{O}}^{\cdot-}$ -Ionen nur geringe Beweglichkeit. Dies bewirkt aber, daß die Kristalle durch die Vorbestrahlung bedeutend empfindlicher werden (s. Abb. 9, Kurve IV). Dagegen Fall 2 liegt vor, wenn die Rotbestrahlung bei höheren Temperaturen erfolgt (z. B. -75°C in Abb. 10); dann sind auch die $\text{Ag}_{\text{O}}^{\cdot-}$ -Ionen schneller beweglich. Daraus folgt aber, daß die Kristalle durch die Vorbestrahlung kaum empfindlicher werden (Kurve IV von Abb. 10).

Herrn Prof. O. Stasiw danke ich herzlich für fördernde Hinweise.

Berlin, Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1960.

Einfluß der Nachbarelemente des Eisens auf den Hall-Effekt eisenreicher Mischkristalle

Von Werner Jellinghaus und Miguel Pedro de Andrés

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Widerstandsmessungen bei 20 °C; magnetisierungsabhängiger Hall-Effekt der Mischkristalle; ordentlicher Hall-Effekt; Einfluß der Ordnungszahl des Zusatzelementes auf die atomare Änderung von R_0 . Hinweis auf verminderte Beweglichkeit der Löcher.

Der Hall-Effekt des Eisens hat positives Vorzeichen; der Hall-Effekt der Nachbarelemente Kobalt und Nickel dagegen ist negativ. Der Übergang von überwiegender Löcherleitung zu überwiegender Elektronenleitung in den Mischkristallreihen Eisen-Nickel (W. Jellinghaus und M. P. de Andrés, *Annalen der Physik*, (7) Bd. 5 (1960) S. 187/99) und Eisen-Kobalt (*Annalen der Physik*, demnächst) ist kürzlich durch Messungen des Hall-Effektes verfolgt worden. Bei den Nachbarelementen mit kleinerer Ordnungszahl ist die 3d-Schale schwächer besetzt als bei Eisen. Dementsprechend ist in Legierungen des Eisens mit den im System links stehenden Nachbarelementen eine Vermehrung der Löcher und ein positiver Hall-Effekt zu erwarten. Für Chrom wird die Hall-Konstante mit positivem Vorzeichen (Betrag $+ 3,5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{V cm}}{\text{Gauß} \cdot \text{A}}$) angegeben (S. Foner, *Phys. Rev.* **91**, 1953 S. 447), wie es der Erwartung entspricht.

In der vorliegenden Arbeit werden bei 20 °C ausgeführte Messungen zum Hall-Effekt und zum spezifischen Widerstand von Eisen-Legierungen mit kleinen Anteilen der dem Eisen benachbarten Elemente vorgelegt. Es war das Ziel der Untersuchung zu erfahren, ob die Ordnungszahl der zugesetzten Elemente den Hall-Effekt der eisenreichen Mischkristalle in erkennbarer Weise beeinflusst.

Titan und Kupfer sind in Eisen nur mit wenigen Atomprozent löslich. Ein Vergleich auf der Basis übereinstimmender atomarer Anteile ist daher nur bei 1 bis 2 At.-% durchzuführen. Bei mehreren Elementen wurden auch längere Mischkristallreihen untersucht, z. B. im Falle des Siliziums bis zu 11,4 und bei Aluminium bis zu 28,3 At.-%. Für Nickel und Kobalt war bereits bekannt, daß große Zusätze den Widerstand und den Hall-Effekt des Eisens erniedrigen, während kleine Zusätze erhöhen.

Herstellung, Zusammensetzung und Wärmebehandlung der Legierungen

Die Legierungen des Eisens mit Aluminium, Titan und Vanadium wurden durch Vakuumschmelzen hergestellt. Bei den Legierungen mit Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel und Kupfer wurde die Sintermethode benutzt. Die Eisen-Silizium-Legierungen sind technische Legierungen. Die Einsatzgewichte für Schmelzen und Sinterlegierungen lagen zwischen 100 und 300 Gramm. Als Ausgangsstoffe für die Schmelzen wurden Armco-Eisen und reinste Metalle benutzt. Zur Herstellung der gesinterten Proben dienten Karbonyleisenpulver und reinste Metallpulver. Die Sintertemperatur betrug 1350 °C, die Sinterzeit 48 h. Die Legierungen wurden bis auf etwa 3 mm Stärke warm und weiter mit zahlreichen Zwischenglühungen zu Bändern von rund 0,3 mm Stärke kalt ausgewalzt. Bei der Mehrzahl der Legierungen (Al, Si, Cr, Co und Ni) wurde eine Schlußglühung von 2 Stunden bei 1150 °C in Wasserstoff durchgeführt. Entsprechend dem Zustandsdiagramm erhielten die Legierungen mit Titan, Mangan und Kupfer noch weitere Wärmebehandlungen (Tafel 1), um ein einphasiges Mischkristallgefüge zu erzielen.

Die Analysen (Tafel 1) wurden an den gesinterten oder erschmolzenen Stäben vor dem Walzen ausgeführt. Die nicht erwünschten Nebenbestandteile, z. B. Kohlenstoff, Silizium, Mangan, Phosphor oder Schwefel waren nur in der Größenordnung von Hundertsteln eines Prozentes vorhanden. Durch die Schlußglühung in Wasserstoff wird der Kohlenstoffgehalt noch kleiner. In einigen Fällen wurde auch Sauerstoff bestimmt; nach der Wasserstoffglühung sind die Sauerstoffgehalte noch kleiner, wurden aber nicht mehr bestimmt.

Meßergebnisse

Da der magnetisierungsabhängige Hall-Effekt nach vielen Erfahrungen eng mit dem spezifischen Widerstand gekoppelt ist, betrachten wir zunächst den Widerstand; Abb. 1. Dieser wird in bekannter Weise mit zunehmender Substitution des Eisenatoms durch Fremdatome vergrößert. Die atomare Widerstandserhöhung $\Delta\rho/p$ ist bei kleinen Zusätzen ($p \sim 1 \text{ At.}\%$) am größten und wird mit zunehmender Menge der Fremdatome kleiner; innerhalb der vorliegenden Messungen macht sich dies besonders bei Nickel und Kobalt oberhalb von 5 At.% bemerkbar.

Der Einfluß der Atomart bzw. der Ordnungszahl auf die Widerstandserhöhung ist nicht ganz übersichtlich. In aufsteigender Reihe staffeln sich die atomaren Widerstandserhöhungen wie folgt: Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadium, Chrom, Mangan, Titan, Aluminium, Silizium. Die Dreiergruppe Kobalt, Nickel, Kupfer entspricht dem erwarteten Anstieg mit zunehmendem Unterschied zwischen der Ordnungszahl des Zusatzelementes und der des Eisens. Auf der anderen Seite passen die Elemente Chrom, Titan und Silizium gut in dieses Schema; Vanadium und Mangan dagegen fügen sich nicht ein. Das Ergebnis stimmt mit bekannten älteren Darstellungen über die Wirkung der Legierungselemente auf den Widerstand des Eisens in den Grundzügen überein. [Vgl. A. L. Norbory, Journ. Iron Steel Inst. 101 (1920) S. 627/44; ferner F. Pawlek, Magnetische Werkstoffe, Springer-Verlag, Berlin (1952) S. 128; F. Pawlek u. K. Reichel, Metall (1958) S. 1–6; E. Houdremont, Handb. d. Sonderstahlkunde, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin (1956) Bd. 1. S. 109.]

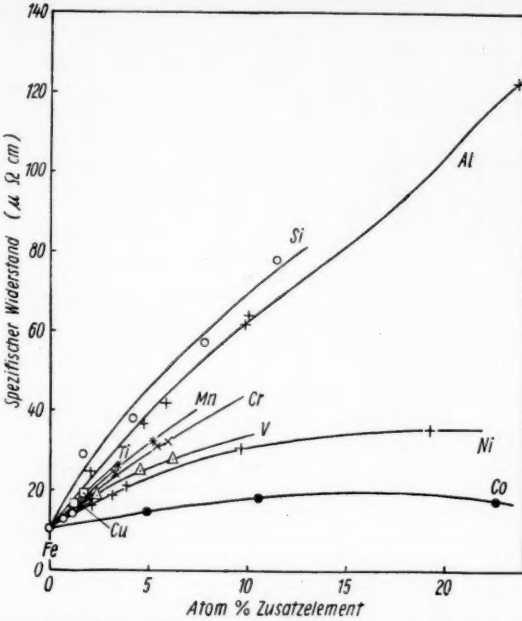


Abb. 1. Spezifische Widerstände in Mischkristallreihen des Eisens; $T \sim +20^\circ \text{C}$

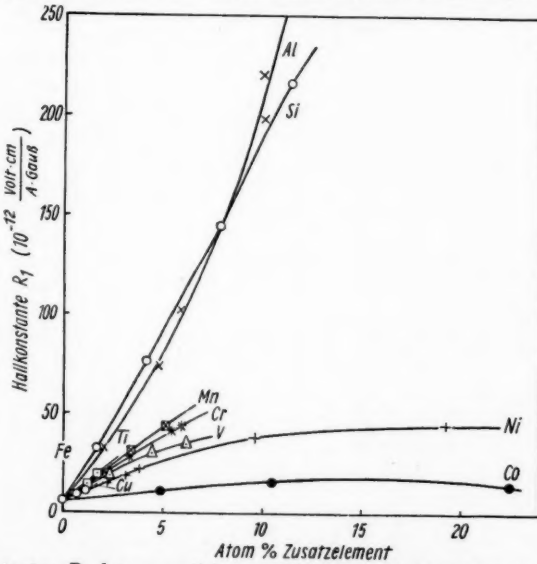


Abb. 2. Konstanten R_1 des magnetisierungsabhängigen Hall-Effekts in Mischkristallreihen des Eisens

Tabelle 1
Zusammensetzungen der Eisen-Legierungen in Gewichtsprozent und Wärmebehandlung

Legierungen	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% O ₂	% Ni	% Cr	% Cu	% Mo	% Al	% V	% Ti	% Co	Wärmebehandlung
Karbonsyl- eisen	<0,002	—	—	—	—	—	0,04	0,015	—	0,01	—	—	—	—	2 h 1150 °C (H ₂) Ofen- abkühlung (8 °C/min)
Eisen- Aluminium	<0,01 <0,01 0,007 0,008	0,025 0,04 0,006 0,005	0,005 0,010 <0,01 <0,01	— — 0,015 0,016	— — 0,038 0,032	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	2,37 5,09 2,93 5,02	— — — —	— — — —	— — — —	2 h 1150 °C (H ₂) Ofen- abkühlung (8 °C/min)
Eisen- Silizium	0,07 0,06 0,04 0,02	0,82 2,16 4,05 6,07	0,25 0,23 0,12 <0,01	0,011 0,009 0,010 0,02	0,025 0,021 0,010 0,005	— — — —	0,07 0,06 — —	0,025 0,07 — —	0,12 0,18 — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	2 h 1150 °C (H ₂) Ofen- abkühlung (8 °C/min)
Eisen-Titan	0,001 0,0058	0,04 ~0,01	<0,01 <0,01	0,014 0,010	0,042 0,043	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1,03 1,45	— —	2 h 1050 °C (Vak)// Wasser
Eisen- Vanadium	0,001 0,0024 0,0014	0,004 0,007 0,008	<0,01 <0,01 <0,01	0,014 0,003 0,003	0,049 0,05 0,051	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	2,11 4,18 5,71	— — —	— — —	1 h 800 °C (H ₂) Ofen- abkühlung (5 °C/min)
Eisen-Chrom	0,035 0,003 0,011 0,009 0,008 0,003 0,018	<0,01 <0,01 <0,01 <0,01 <0,01 <0,01 0,01	<0,01 <0,01 0,08 0,04 0,04 <0,01 <0,01	0,004 0,004 0,016 0,008 0,013 0,004 ~0,01	0,001 0,001 0,009 0,012 0,008 0,002 0,007	— — 0,073 0,080 0,060 — 0,066	— — — — — — —	— — — — — — —	— — — — — — —	— — — — — — —	— — — — — — —	— — — — — — —	— — — — — — —	— — — — — — —	2 h 1150 °C (H ₂) Ofen- abkühlung (8 °C/min)

Das positive Vorzeichen der Konstante R_1 des magnetisierungsabhängigen Hall-Effektes der eisenreichen Mischkristalle bleibt, solange die Zusätze klein sind, bei allen Legierungselementen erhalten. Die Wirkung der einzelnen Elemente (Abb. 2) ist in der gleichen Reihenfolge gestaffelt wie bei dem Widerstand. Bemerkenswert ist nur, daß die Kurve für Aluminium bei 8,5 At.-%, die Kurve der Eisen-Silizium-Legierungen überschneidet. Die Kurven der Hall-Konstanten R_1 werden bei Nickel und Kobalt mit abnehmendem Eisengehalt merklich flacher.

Das in den letzten Jahren häufig erörterte Verhältnis zwischen der Hall-Konstanten R_1 und dem Quadrat des spezifischen Widerstandes [vgl. hierzu J. P. Jan in Solid State Physics, Advances in Research and Application Vol. 5 Academic Press Inc. New York (1957) S. 76; R. Karplus und I. M. Luttinger, Phys. Rev. 95 (1954) S. 1154] ist, wie aus Tafel 2 ersichtlich, durchaus nicht unabhängig von der Legierungszusammensetzung. Besonders bei den Eisen-Mangan-Legierungen sind die Abweichungen groß. In der Reihe Eisen-Kobalt zwischen 0 und 10 At.-% ist die Übereinstimmung wesentlich besser. Die Hall-Widerstände, Tafel 2, sind alle positiv; der Gang in den Legierungsreihen ist ähnlich wie bei dem spezifischen Widerstand und wie bei der Hall-Konstanten R_1 . Der Betrag des Hall-Wider-

Fortsetzung von Tabelle 1

Legierungen	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% O ₂	% Ni	% Cr	% Cu	% Mo	% Al	% V	% Ti	% Co	Wärmebehandlung
Eisen-Mangan	0,011	<0,01	0,98	0,049	0,010	0,067	—	0,015	—	—	—	—	—	—	2 h 1150 °C (H ₂) Luft-abkühlung + 2 min. flüssige Luft + 1 h 500 °C (Vak.) Ofenabkühlung (4 °C/min)
	0,012	0,01	3,34	0,029	0,009	0,026	—	0,018	—	—	—	—	—	—	
	0,014	<0,01	5,10	0,025	0,009	0,025	—	0,013	—	—	—	—	—	—	
Eisen-Kobalt	0,004	<0,01	<0,01	—	—	—	<0,1	—	—	—	—	—	—	5,14	2 h 1150 °C (H ₂) Ofen-abkühlung (8 °C/min)
	0,001	<0,01	<0,01	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—	—	11,08	
Eisen-Nickel	0,002	<0,01	0,001	—	—	—	2,25	<0,1	—	—	—	—	—	—	2 h 1150 °C (H ₂) Ofen-abkühlung (8 °C/min)
	0,002	<0,01	<0,01	—	—	—	3,35	—	<0,1	—	—	—	—	—	
	<0,02	<0,01	<0,01	—	—	—	4,02	—	<0,1	—	—	—	—	—	
Eisen-Kupfer	0,019	0,08	0,2	—	—	—	10,1	<0,1	<0,1	—	—	—	—	—	2 h 1150 °C (H ₂) Ofen-abkühlung (8 °C/min)
	0,005	0,004	<0,001	—	—	—	—	—	0,90	—	—	—	—	—	3 h 850 °C (Vak.) Wasser
	0,005	0,001	<0,001	—	—	—	—	—	1,35	—	—	—	—	—	

Tabelle 2
Hallkonstanten, elektrischer Widerstand und Magnetisierung der binären Eisen-Legierungen

Legierung	Zusatzelement		Hallwiderstand	B (Am Schnitt- punkt) (Gauß)	R_1 (Volt · cm) (A · Gauß)	R_0 (Volt · cm) (A · Gauß)	ϱ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	R_1/ϱ^2 ($\frac{\text{cm} \cdot \text{A}}{\text{Volt}^2 \cdot \text{Sek}}$)	M ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Volt} \cdot \text{Sek}}$)	$\frac{\Delta R_0}{p}$ ($\frac{\text{Volt} \cdot \text{cm}}{\text{A} \cdot \text{Gauß/At\%}}$)	$\left(\frac{\Delta M}{\Delta p}\right)_n^{**}$
	Gew. %	Atom %	($\frac{\text{Volt} \cdot \text{cm}}{\text{A}}$)								
Karbo- nyl- eisen	—	—	$8,92 \cdot 10^{-8}$	20625	$5,83 \cdot 10^{-12}$	$1,41 \cdot 10^{-12}$	10,50	$5,29 \cdot 10^6$	94,3		
Eisen- Aluminium	1,0	2,05	$54,55 \cdot 10^{-8}$	19900	$32,6 \cdot 10^{-12}$	$4,93 \cdot 10^{-12}$	24,8	$5,9 \cdot 10^6$	59,6		
	2,37	4,78	$132,1 \cdot 10^{-8}$	19800	$73,8 \cdot 10^{-12}$	$8,51 \cdot 10^{-12}$	36,8	$5,5 \cdot 10^6$	47,8		
	2,93	5,88	$190,0 \cdot 10^{-8}$	19750	$102,0 \cdot 10^{-12}$	$10,05 \cdot 10^{-12}$	42,1	$5,76 \cdot 10^6$	42,1		
	5,02	9,88	$340,0 \cdot 10^{-8}$	18350	$198,0 \cdot 10^{-12}$	$13,1 \cdot 10^{-12}$	61,8	$5,19 \cdot 10^6$	25,75	$1,42 \cdot 10^{-12}$	$-14,5$
	5,06	9,94	$378,5 \cdot 10^{-8}$	18200	$220,0 \cdot 10^{-12}$	$13,6 \cdot 10^{-12}$	64,1	$5,36 \cdot 10^6$	24,82		$-10,15^*$
Eisen- Silizium	13,0	23,65	$622,3 \cdot 10^{-8}$	12800	$501,5 \cdot 10^{-12}$	$14,82 \cdot 10^{-12}$	122,9	$3,22 \cdot 10^6$	7,44		
	16,0	28,3	$642,0 \cdot 10^{-8}$	11700	$567,5 \cdot 10^{-12}$	$15,3 \cdot 10^{-12}$	138,0	$2,98 \cdot 10^6$	1,05		
	0,82	1,62	$53,0 \cdot 10^{-8}$	19800	$32,1 \cdot 10^{-12}$	$3,39 \cdot 10^{-12}$	24,0	$5,54 \cdot 10^6$	42,9		
	2,16	4,20	$140,0 \cdot 10^{-8}$	19200	$77,8 \cdot 10^{-12}$	$5,98 \cdot 10^{-12}$	38,1	$5,36 \cdot 10^6$	30,2		
Eisen-Titan	4,05	7,75	$257,8 \cdot 10^{-8}$	19150	$144,1 \cdot 10^{-12}$	$10,16 \cdot 10^{-12}$	57,1	$4,43 \cdot 10^6$	22,8	$1,08 \cdot 10^{-12}$	$-26,0$
	6,07	11,4	$354,5 \cdot 10^{-8}$	17400	$215,5 \cdot 10^{-12}$	$11,55 \cdot 10^{-12}$	78,2	$3,52 \cdot 10^6$	13,7		$13,3^*$
	1,03	1,2	$25,15 \cdot 10^{-8}$	20775	$14,83 \cdot 10^{-12}$	$2,72 \cdot 10^{-12}$	16,5	$5,46 \cdot 10^6$	74,0	$1,09 \cdot 10^{-12}$	$-16,7$
	1,45	1,7	$33,25 \cdot 10^{-8}$	20700	$19,15 \cdot 10^{-12}$	$3,27 \cdot 10^{-12}$	19,3	$5,13 \cdot 10^6$	68,4		$-12,1^*$
Eisen- Vanadium	2,11	2,31	$33,62 \cdot 10^{-8}$	20450	$19,61 \cdot 10^{-12}$	$3,44 \cdot 10^{-12}$	18,9	$5,48 \cdot 10^6$	71,0		
	4,18	4,57	$52,75 \cdot 10^{-8}$	20300	$30,35 \cdot 10^{-12}$	$4,48 \cdot 10^{-12}$	25,1	$4,83 \cdot 10^6$	52,6		
	5,71	6,19	$56,95 \cdot 10^{-8}$	19475	$34,15 \cdot 10^{-12}$	$5,05 \cdot 10^{-12}$	27,7	$4,44 \cdot 10^6$	48,5	$0,71 \cdot 10^{-12}$	$-10,4$
											$-8,4^*$

*) Mittelwert bis 5 Atom-% p = Atom-%.

**) n = 2 Atom-%; — * 5 Atom-%.

Fortsetzung von Tabelle 2

Legierung	Zusatzelement Gew. %	Hallwiderstand Volt · cm A	B (Am Schnitt- punkt) (Gauß)	R ₁ (Volt · cm) (A · Gauß)	R ₀ (Volt · cm) (A · Gauß)	ρ (μΩ · cm)	R ₁ ρ ² (cm · A) (Volt ² · Sek)	M cm ₃ (Volt · Sek)	$\frac{\Delta R_0}{p}$ p (Volt · cm) (A · Gauß/At%)	$\left(\frac{\Delta M}{\Delta p}\right)_n^{**}$
Eisen-Chrom	0,41	0,45	20550	8,39 · 10 ⁻¹²	1,76 · 10 ⁻¹²	11,7	6,1 · 10 ⁶	91,5		
	0,66	0,71	20400	10,27 · 10 ⁻¹²	2,01 · 10 ⁻¹²	13,5	5,50 · 10 ⁶	79,4		
	0,84	0,90	20200	11,82 · 10 ⁻¹²	2,36 · 10 ⁻¹²	14,6	5,54 · 10 ⁶	78,0		
	1,74	1,87	20100	17,37 · 10 ⁻¹²	3,1 · 10 ⁻¹²	18,5	5,08 · 10 ⁶	66,9		
	3,12	3,35	20050	28,6 · 10 ⁻¹²	3,61 · 10 ⁻¹²	24,3	4,73 · 10 ⁶	46,3		-15,7
	5,11	5,47	20000	41,1 · 10 ⁻¹²	4,34 · 10 ⁻¹²	31,1	4,23 · 10 ⁶	33,1	0,74 · 10 ⁻¹²	-11,5*
Eisen-Mangan	0,98	0,99	21625	12,1 · 10 ⁻¹²	2,22 · 10 ⁻¹²	15,4	5,11 · 10 ⁶	69,2		
	3,34	3,4	20350	31,05 · 10 ⁻¹²	3,53 · 10 ⁻¹²	26,3	4,48 · 10 ⁶	37,6		-20,9
	5,1	5,18	19950	44,26 · 10 ⁻¹²	4,12 · 10 ⁻¹²	32,2	3,11 · 10 ⁶	29,2	0,65 · 10 ⁻¹²	-12,9*
Eisen-Kobalt	5,14	4,9	21200	10,94 · 10 ⁻¹²	2,52 · 10 ⁻¹²	14,7	5,09 · 10 ⁶	83,3		-2,6
	11,08	10,56	21600	16,07 · 10 ⁻¹²	3,75 · 10 ⁻¹²	18,2	4,83 · 10 ⁶	80,1	0,22 · 10 ⁻¹²	-2,2*
Eisen-Nickel	2,25	2,14	20375	14,75 · 10 ⁻¹²	2,62 · 10 ⁻¹²	16,3	5,53 · 10 ⁶	70,25		
	3,35	3,16	20260	18,55 · 10 ⁻¹²	3,03 · 10 ⁻¹²	18,7	5,28 · 10 ⁶	61,5		
	4,02	3,86	22025	22,00 · 10 ⁻¹²	3,34 · 10 ⁻¹²	21,2	4,91 · 10 ⁶	53,1	0,53 · 10 ⁻¹²	-12,1
	10,1	9,65	21000	38,10 · 10 ⁻¹²	4,42 · 10 ⁻¹²	30,7	4,06 · 10 ⁶	33,5		-9,1*
Eisen-Kupfer	0,90	0,74	21275	8,95 · 10 ⁻¹²	1,98 · 10 ⁻¹²	13,0	5,27 · 10 ⁶	86,0		-9,3
	1,35	1,12	20400	9,8 · 10 ⁻¹²	2,27 · 10 ⁻¹²	14,1	4,92 · 10 ⁶	83,7	0,77 · 10 ⁻¹²	-6,6*

*) Mittelwert bis 5 Atom-%; p = Atom-%.
 **) n = 2 Atom-%; — * 5 Atom-%.

standes ist bei den 2 Eisen-Aluminium-Legierungen mit 23 und 28 At. $\%$ besonders groß.

Bei der Konstanten R_0 ist der Einfluß der dem Eisen zugesetzten Metalle in guter Übereinstimmung mit der Reihenfolge der Elemente im periodischen System (Abb. 3 und Abb. 4). Abweichungen von dieser Reihenfolge wie bei

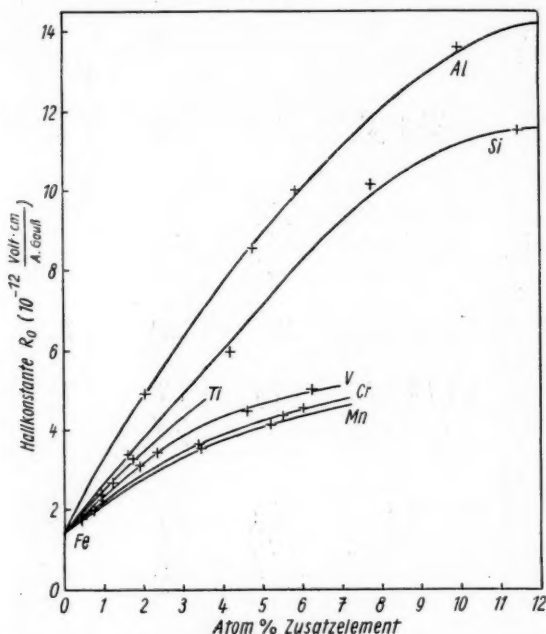


Abb. 3. Hall-Konstanten R_0 in Mischkristallreihen des Eisens mit Elementen von kleinerer Ordnungszahl

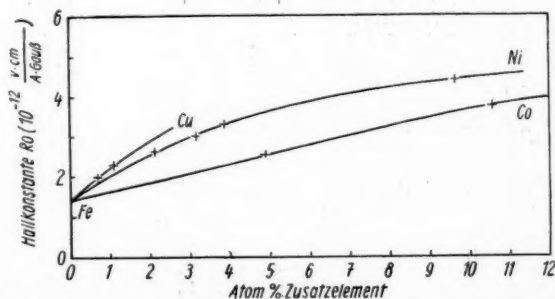


Abb. 4. Hall-Konstanten R_0 in Mischkristallreihen des Eisens mit den Nachbar-elementen von höherer Ordnungszahl

28 At.-%

Metalle
odischen
wie bei

dem Widerstand der Elemente Vanadium oder Mangan kommen nicht vor. Die auf 1 At.-% Zusatz bezogene Änderung von R_0 ist bei allen Elementen, nicht nur bei denen mit kleinerer, sondern auch bei denen mit größerer Ordnungszahl positiv. In der Gruppe Co, Ni, Cu ist die atomare Erhöhung von R_0 proportional der Differenz der Ordnungszahlen ($Z_{Me} - Z_{Fe}$) gestaffelt; Abb. 5. Bei den Elementen mit kleinerer Ordnungszahl als Eisen, d. h. bei

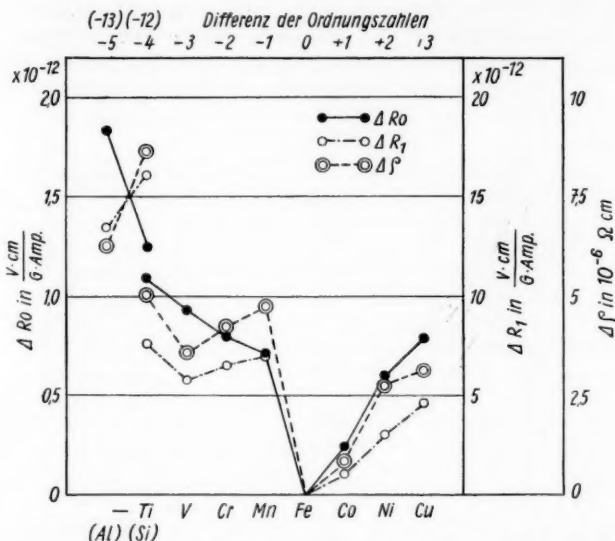


Abb. 5. Atomare Erhöhung der Hall-Konstante R_0 , der Hall-Konstante R_1 und des spezifischen Widerstandes durch Legierungszusätze zu Eisen in Abhängigkeit von der Differenz der Ordnungszahlen

nten von

Mangan, Chrom, Vanadium und Titan steigt die atomare Erhöhung der Hall-Konstanten $\frac{\Delta R_0}{p}$ zwar monoton mit zunehmender Differenz der Ordnungszahlen an; die Steigung ist aber nicht gleichmäßig. Die Kurve der atomaren Änderungen von R_0 über den Ordnungszahlen, bzw. den zugehörigen Elementen, ist zwischen Eisen und Mangan viel steiler als zwischen Mangan und Titan. Wieweit dieses Ergebnis noch durch die Nebenbestandteile der Legierungen beeinflusst ist, kann vorerst nicht beurteilt werden. Im Mittel zwischen Eisen und Titan ist die Steigung bei den Elementen mit kleineren Ordnungszahlen annähernd gleich der Steigung bei den Elementen mit höheren Ordnungszahlen.

elemente

Die atomare Erhöhung von R_0 durch 1 At.-% Silizium ist nur wenig größer als die Erhöhung durch 1 At.-% Titan. Vermutlich ist dies durch die Stellung der beiden Elemente in der gleichen Vertikalspalte des periodischen Systems bedingt. Für Aluminium ist die atomare Erhöhung von R_0 erwartungsgemäß noch etwas größer als für Silizium.

Abb. 5 enthält außerdem noch die atomaren Änderungen des spezifischen Widerstandes und der Hall-Konstanten R_1 (berechnet für Zusätze von 1 At.-%). Wie bereits dargestellt, ist der Gang dieser Größen als Funktion der Differenz der Ordnungszahlen nicht so regelmäßig wie der von R_0 . Quantitativ sind die Änderungen durch 1 At.-% Zusatz selbst im Falle des unmittelbar benachbarten Elementes Kobalt, welches die kleinste Wirkung ausübt, schon beträchtlich. Bezogen auf 100% Fe beträgt die relative Änderung durch 1 At.-% Zusatz bei dem spezifischen Widerstand etwa 3%; bei der Hall-Konstanten R_0 und auch bei R_1 beträgt die relative Änderung pro At.-% rund 17%. Bei Mittelung über das Intervall 0 bis 5 At.-% werden die Änderungen je At.-% kleiner.

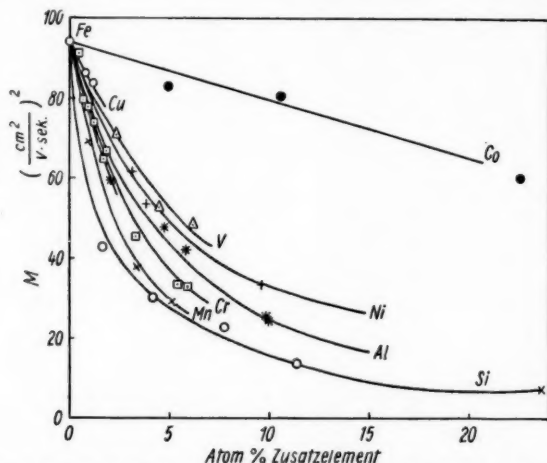


Abb. 6. Verlauf der Funktion M in Mischkristallreihen des Eisens mit den Nachbar-
elementen

Die Abb. 6 zeigt schließlich die aus den Hall-Konstanten R_0 und den spezifischen Widerständen ρ berechnete Funktion M über der atomaren Konzentration der Zusatzelemente aufgetragen. Wie bei den Messungen im System Eisen-Nickel¹⁾ besprochen, wird M folgendermaßen berechnet:

$$M = \frac{R_0}{\rho^2} \cdot \frac{A}{e \cdot N_L \cdot D}$$

mit A = mittleres Atomgewicht

D = Dichte

e = Elementarladung

N_L = Loschmidtsche Zahl

Diese Größe M stellt in Anlehnung an eine Theorie von E. H. Sondheimer [Proc. Roy. Soc. London A 193 (1948) S. 484] eine Funktion der Anzahl der Elektronen n_e und der Löcher pro Atom n_h sowie der Beweglichkeiten der Elektronen v_e und der Löcher v_h dar.

$$M = (n_h \cdot v_h^2 - n_e \cdot v_e^2).$$

Ein positives Vorzeichen der Größe M ist als Überwiegen der Löcherleitung anzusehen, ein negatives als Überwiegen der Elektronenleitung.

Nach den Abbildungen 3, 4 und 6 bewirken die vom Eisen in Lösung aufgenommenen Zusatzelemente in kleinen Mengen durchgängig eine Vergrößerung von R_0 und eine Erniedrigung von M . Die Erhöhung von R_0 ist beträchtlich; beispielsweise wird bei nicht ganz 1,5 At-% Ti die Hall-Konstante R_0 des Eisens schon verdoppelt. Eine einfache Deutung des positiven Hall-Effektes von Eisen allein durch Löcherleitung kommt nicht in Frage; denn bei Zusatz von Atomen mit schwächerer Besetzung der 3d-Schale müßte die mittlere Anzahl der Löcher pro Atom (n_h) steigen. Nach der einfachen, nur auf eine einzige Art von Ladungsträgern zugeschnittenen Formel

$$R_0 = \frac{A}{e \cdot N_L \cdot n_h \cdot D}$$

sollte dann R_0 kleiner werden, was aber dem Versuchsergebnis widerspricht.

Die beobachtete Vergrößerung von R_0 und Verkleinerung von M wird daher in erster Linie durch eine Verkleinerung der Löcherbeweglichkeit v_h erklärt werden müssen. Änderungen der Elektronen- und Löcherzahlen dürften bei den kleinen Zusätzen erst in zweiter Linie eine Rolle spielen. Da das Vorzeichen der Differenz ($Z_{\text{Me}} - Z_{\text{Fe}}$) anscheinend keine wesentliche Rolle spielt oder mit anderen Worten, Zusätze von Elementen mit erhöhter Ordnungszahl eine ähnliche Wirkung ausüben wie Elemente mit kleinerer Ordnungszahl, dürfte es sich um örtliche Störungen der Elektronendichte durch die Fremdatome handeln.

Diese Erscheinung ist nicht auf Mischkristalle eines Grundmetalls mit positiver Hall-Konstante beschränkt; auch in den Systemen Nickel-Kobalt [S. Föner und E. M. Pugh, Phys. Rev. 89 (1953) S. 20/27] und Nickel-Kupfer [A. J. Schindler und E. M. Pugh, Phys. Rev. 89 (1953) S. 295] ist das Vorzeichen der atomaren Änderungen von R_0 das gleiche, obwohl in einem Fall die Ordnungszahl des zugesetzten Elementes kleiner und im anderen Falle größer ist als die des Nickels. In beiden Fällen wird der Absolutbetrag der Hall-Konstanten des Nickels durch kleine Zusätze vergrößert; bei den Eisen-Legierungen sind Grundwert und Änderungen positiv, bei den Nickel-Legierungen aber negativ. Die Beträge der atomaren Änderungen in der Hall-konstanten des Nickels sind für Kupfer und Kobalt nahezu gleich groß, nämlich etwa $-0,05 \cdot 10^{-12} \frac{\text{V cm}}{\text{Gauß} \cdot \text{A}} \cdot \frac{1}{\%}$. Weitere Beispiele sind uns nicht bekannt.

Die Veränderungen des Hall-Effektes in längeren Mischkristallreihen, d. h. bei großen Zusätzen zu einem Grundmetall können in Betrag und Richtung von den Wirkungen kleinerer Zusätze stark abweichen. In den Systemen FeNi, FeCo und NiCo sind im Verlauf der Hall-Konstanten als Funktion der Legierungszusammensetzung Wendepunkte, Maxima und Nulldurchgänge gefunden worden.

Zusammenfassung

In Mischkristallreihen des Eisens wird die positive Hall-Konstante R_0 durch kleine Zusätze der Nachbarlemente stets vergrößert. Die durch 1 At-% Fremdmetall bewirkte Änderung von R_0 steigt von Kobalt bis Kupfer in der Reihenfolge zunehmender Ordnungszahlen linear an. Zwischen Mangan und Titan steigt R_0 ebenfalls in der Reihenfolge der (hier abnehmenden) Ord-

nungszahlen an; die Steigerung erfolgt jedoch nicht streng linear. Silizium wirkt auf R_0 nur wenig stärker als Titan; Aluminium wirkt stärker als Silizium.

Die Hall-Konstante R_H und der spezifische Widerstand werden durch Zusätze zu Eisen in ähnlicher Weise vergrößert; bei den atomaren Änderungen dieser Größen kommen aber merkliche Abweichungen von der Reihenfolge des periodischen Systems vor.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

Düsseldorf, Max-Planck-Institut für Eisenforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1960.

litzium
s Sili-

durch
rungen
nfolge

dieser

Ausleuchtung von Kristallphosphoren mit Ultraschall nach Vorbestrahlung mit UV-Licht und β -Strahlen

Von Klaus Friedrich

Mit 14 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Mit Hilfe von Ultraschall wurden Leuchtschirme aus ZnS/Cu und R 28 (Bad Liebenstein) nach der Bestrahlung ausgeleuchtet. Das während der Beschallung austretende Lumineszenzlicht wurde mit einem Sekundärelektronenvervielfacher gemessen und von einem Kompensationsschreiber registriert. Die Abhängigkeit der ausleuchtbaren Lichtsumme von den Versuchsbedingungen wurde ermittelt. Es gelang, für den Fall der kontinuierlichen Bestrahlung mit UV-Licht Gleichungen abzuleiten, die den Zusammenhang zwischen der ausgeleuchteten Lichtsumme und der Bestrahlungszeit und Bestrahlungsstärke wiedergeben. Für die Anregung mit β -Strahlen konnte eine Beziehung zwischen der bei Beschallung auftretenden Aufhellung und der Bestrahlungsdauer ermittelt werden.

Einführung

In den letzten Jahren ist schon mehrfach über Einwirkung eines Ultraschallfeldes auf lumineszierende Substanzen berichtet worden¹⁻⁷). Hier sollen die Ergebnisse mitgeteilt werden, die bei der Ausleuchtung von Kristallphosphoren mit Ultraschall nach kontinuierlicher Anregung mit UV-Licht und β -Strahlen erhalten wurden.

Die experimentelle Anordnung (Abb. 1) war so gewählt, daß der zu untersuchende Leuchtschirm (*L*) leicht mittels Wasser (*W*) an den Ultraschallkopf (*SK*) angekoppelt werden konnte. Der verwendete Schallkopf strahlte bei einer Frequenz von 800 kHz eine regelbare Leistung bis zu $3,6 \text{ W/cm}^2$ ab. Eine um den Ultraschallkopf angebrachte Wasserkühlung (*K*) diente zur Abführung der Verlustwärme und Konstanthaltung der Temperatur. Der Leuchtschirm war in einem Aluminiumring eingegossen und konnte schnell je nach Bedarf ausgewechselt werden. Das bei der Beschallung des Schirmes aus-

¹) H. Schreiber u. W. Degner, Ann. Physik **7**, 275 (1950).

²) A. Eckardt u. O. Lindig, Ann. Physik **7**, 410 (1950).

³) L. Herforth u. J. Krumbiegel, Naturwiss. **42**, 39 (1955).

⁴) L. Herforth u. M. Leistner, Naturwiss. **44**, 59 (1957).

⁵) M. Leistner, Ann. Physik **20**, 129 (1957).

⁶) M. Leistner, Dissertation Leipzig, 1957.

⁷) K. Friedrich u. L. Herforth, Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore, Tagungsberichte 1959, Akademie-Verlag, z. Z. im Druck.

tretende Lumineszenzlicht wurde mit einem Photosekundärelektronen-vervielfacher gemessen und von einem Kompensationsschreiber registriert.

Der Meßvorgang ist folgender: Ein vorher sehr gut ausgeleuchteter Leuchtschirm wird bestimmte Zeit lang mit UV-Licht oder β -Teilchen bestrahlt und anschließend dem Ultraschallfeld ausgesetzt. Abb. 2 zeigt eine typische

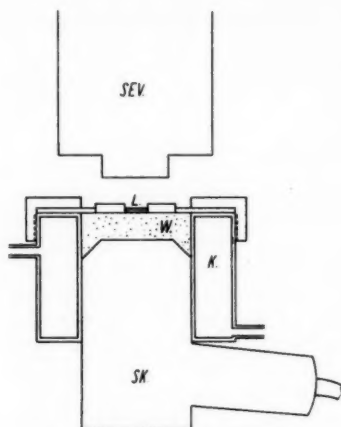


Abb. 1. Beschallungseinrichtung

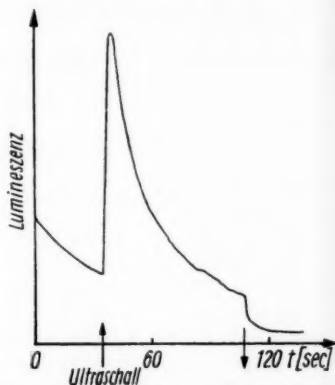


Abb. 2. Aufhellung eines ZnS/Cu-Schirmes während der Beschallung unmittelbar nach der Bestrahlung mit UV-Licht

Meßkurve für einen ZnS/Cu-Leuchtschirm. Während unmittelbar nach Ende der Bestrahlung eine langsame Abnahme des Phosphoreszenzleuchtens vorhanden ist, setzt bei Beschallungsbeginn eine starke Aufhellung des Leuchtschirmes ein, die nach etwa 10 Sekunden ein Maximum erreicht und dann langsam abklingt. Beim Abschalten des Ultraschalls sinkt die Lumineszenzintensität schnell weiter auf einen sehr geringen Wert. Durch eine verlängerte Beschallung läßt sich erreichen, daß der Schirm vollkommen ausgeleuchtet wird. Die Abb. 3 zeigt eine Ausleuchtcurve für R 28 (aktiviertes $2 \text{ BaBr}_2 \cdot 1 \text{ BaF}_2$) unmittelbar nach Beendigung der β -Bestrahlung. Hier tritt das Phosphoreszenzleuchten gegenüber der Aufhellung vollkommen zurück. Die Energiespeicherung ist bedeutend besser als beim ZnS/Cu.

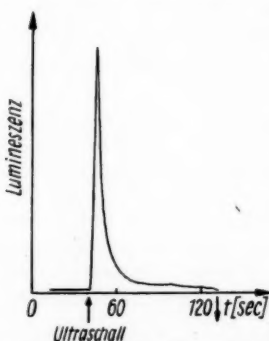


Abb. 3. Aufhellung eines Leuchtschirmes aus R 28 während der Beschallung nach der Bestrahlung mit Betateilchen

Die Größe der freiwerdenden Lichtsumme hängt von den Versuchsbedingungen ab. Die Abhängigkeit der Aufhellung von der Vorbestrahlung des Leuchtschirmes läßt sich am einfachsten mit Hilfe des Bändermodells der Kristallphosphore erklären und berechnen.

Zunächst soll die Anregung mit UV-Licht behandelt werden.

Die Aufhellung in Abhängigkeit von der Vorbestrahlung mit UV-Licht für ZnS/Cu

Für die Änderung der Elektronenkonzentration im Leitungsband und in den Hafttermen gelten die Differentialgleichungen^{a)}:

$$\frac{dn^-}{dt} = Z - \delta (H - h^-) n^- - \beta n^- \alpha^+ + \varepsilon h^- \quad (1)$$

und

$$\frac{dh^-}{dt} = + \delta (H - h^-) n^- - \varepsilon h^-. \quad (2)$$

Es bedeuten darin:

- Z = Erregungsdichte (Zahl der pro Volumeneinheit und pro Zeiteinheit erregten Ladungsträger);
- H = Konzentration der Haftstellen;
- n^- = Konzentration der Elektronen im Leitfähigkeitsband;
- h^- = Konzentration der Elektronen in den Haftstellen;
- α^+ = Konzentration der Defektelektronen in den Aktivatoren;
- d/dt = zeitliche Änderung der betreffenden Ladungskonzentration;
- β = Koeffizient für die Rekombination (unter Lumineszenzaussendung) von Elektronen des Leitfähigkeitsbandes mit „Löchern“ auf den Aktivatoren;
- δ = Koeffizient für den Elektronenübergang Leitfähigkeitsband — Haftstellen (unter Energieabgabe);
- ε = Koeffizient für den Elektronenübergang Haftstellen — Leitfähigkeitsband (unter Energieaufnahme).

Durch die Einwirkung des Ultraschalls werden die in den Hafttermen feststehenden Elektronen befreit und in das Leitungsband gehoben⁵⁾. Die Haftstellen entleeren sich somit bei Beschallung. Die Zunahme der Elektronenkonzentration im Leitfähigkeitsband führt zu einer größeren Lumineszenzwahrscheinlichkeit; der Leuchtschirm leuchtet auf. Nach dieser Modellvorstellung ist die ausgeleuchtete Lichtsumme proportional zur Zahl der bei Beschallung in das Leitfähigkeitsband gehobenen Haftelektronen h^- . Ein Maß für die Lichtsumme ist der Flächeninhalt unter der Intensitätskurve. Es gilt die lineare Beziehung:

$$\Delta L = p \cdot h^-, \quad (3)$$

wobei p einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Mit der Untersuchung des Schalleffektes kann folglich der Mechanismus der Hafttermauffüllung genau untersucht werden.

Betrachten wir zunächst die Abhängigkeit der Aufhellung von der Bestrahlungszeit bei konstant gehaltener Bestrahlungsstärke. Bei konstanter Anregung wird sich in einem großen Bereich n^- nur langsam im Vergleich zu h^- ändern. Wird deshalb nach Leistner⁶⁾

$$\frac{dn^-}{dt} = 0 \text{ oder } n^- = \text{const.} \quad (4)$$

^{a)} I. Broser u. R. Warminsky, Z. Physik **133**, 340 (1952).

gesetzt, ergibt sich aus Gl. (2) nach Integration mit der Anfangsbedingung $h^- = 0$ für $t = 0$:

$$\ln \left(1 - h^- \frac{\delta n^- + \varepsilon}{\delta H n^-} \right) = -(\delta n^- + \varepsilon) t. \quad (5)$$

Für $t \rightarrow \infty$ stellt sich eine Haftelektronenzahl h_s^- ein:

$$h_s^- = \frac{\delta H n^-}{\delta n^- + \varepsilon}. \quad (6)$$

Gl. (6) eingesetzt in Gl. (5) ergibt:

$$\Delta L = \Delta L_s (1 - e^{-ct}), \quad (7)$$

wobei

$$\Delta L = p h^-,$$

$$\Delta L_s = p h_s^-$$

und

$$c = \delta n^- + \varepsilon \text{ ist.}$$

Die Gleichung kann nur dann gelten, wenn ΔL sofort nach Bestrahlungs-ende gemessen wird, da sonst die gespeicherte Energie schnell abklingt. Experimentell läßt sich die Beziehung (7) leicht prüfen. Eine einfache Umformung der Gleichung führt zu:

$$\ln(\Delta L_s - \Delta L) = \ln \Delta L_s - ct. \quad (8)$$

Trägt man $\Delta L_s - \Delta L$ auf halblog. Papier in Abhängigkeit von t ab, muß sich eine Gerade ergeben. In Abb. 4 sind die Meßergebnisse für einen ZnS/Cu-Leuchtschirm in entsprechender Weise dargestellt. Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden und bestätigen die Beziehung. Die Bestrahlungsstärke des langwelligen UV-Lichtes betrug $6 \cdot 10^{-3} \text{ mW/cm}^2$.

Die Gl. (7) gilt nur bei verhältnismäßig geringer Anregung. Starke Anregung des Leuchtstoffes führt schon nach endlicher Zeit zur Sättigung. Auch

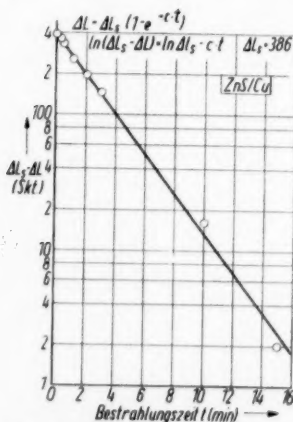


Abb. 4. Halblogarithmische Darstellung der Aufhellung in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit für UV-Licht

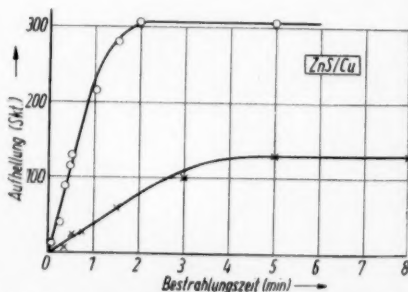


Abb. 5. Aufhellung in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit für zwei verschiedene Bestrahlungsstärken mit UV-Licht

bei längerer Bestrahlung tritt dann keine Vergrößerung der Aufhellung mehr ein. Die Bedingung $h = h_s$ für $t \rightarrow \infty$ kann nicht mehr gelten und muß ersetzt werden durch: $h = h_s$ für $t = t_s$.

Geht man damit in die Gl. (5) ein, folgt schließlich

$$\underline{\underline{\Delta L = \Delta L_s \frac{(1 - e^{-\epsilon t})}{(1 - e^{-\epsilon t_s})}}}. \quad (9)$$

Die experimentelle Bestätigung liefert Abb. 5. Es ist die Abhängigkeit der ausleuchtbaren Lichtsumme von der Bestrahlungszeit für zwei verschiedene UV-Bestrahlungsstärken dargestellt. Die Sättigungsaufhellung trat bei starker Anregung bereits nach kürzeren Bestrahlungszeiten ein und erreichte größere Werte. Die Bestrahlungsstärke war so groß, daß bereits nach 2 Minuten bzw. 5 Minuten Sättigung vorhanden war.

Für $t_s \rightarrow \infty$ geht die Gl. (9), wie zu erwarten ist, wieder in Gl. (7) über.

Bei sehr schwacher Bestrahlungsstärke ist eine annähernd lineare Beziehung zwischen Aufhellung und Bestrahlungszeit zu erwarten, wie der Gl. (7) zu entnehmen ist. Gleiches läßt sich auch unmittelbar aus den Differentialgleichungen ableiten. Regt man einen ausgeleuchteten Schirm nur sehr schwach an (kleines Z), dann wird für einen bestimmten Zeitraum gelten:

$$\begin{aligned} h^- &\ll H \\ \text{oder} \quad \delta h^- &\ll \delta H \\ \text{und} \quad \beta h^- &\ll \delta H. \end{aligned} \quad (10)$$

Aus den Gl. (1) und (2) ergibt sich dann

$$\frac{dn^-}{dt} = Z - \delta H n^- + \epsilon h^- \quad (11)$$

$$\frac{dh^-}{dt} = \delta H n^- - \epsilon h^-. \quad (12)$$

Beide Gleichungen addiert führen zu:

$$\frac{dn^-}{dt} + \frac{dh^-}{dt} = Z. \quad (13)$$

Durch Integration mit der Anfangsbedingung $n^-(0) = 0$

$$h^-(0) = 0$$

erhalten wir die Gleichung

$$h^- = Z \cdot t - n^- \quad (14)$$

und mit $\Delta L = p \cdot h^-$:

$$\underline{\underline{\Delta L = p (Z \cdot t - n^-)}}. \quad (15)$$

Sobald $Z \cdot t \gg n^-$ oder auch $n^- = \text{const}$ geworden ist, hängt also die Aufhellung ΔL linear von $Z \cdot t$ und damit linear von der Dosis ab.

Die Richtigkeit der Gl. (15) beweist Abb. 6. Sie zeigt die Abhängigkeit der Aufhellung von der Bestrahlungszeit bei einer Bestrahlungsstärke von etwa $3 \cdot 10^{-5} \text{ mW/cm}^2$.

Eine Berechnung der Aufhellung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke läßt sich nicht in einfacher Weise durchführen. Besonders kompliziert

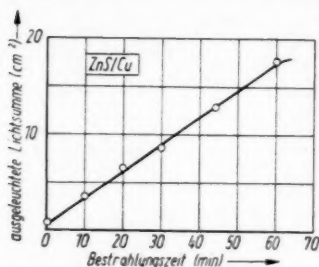


Abb. 6. Abhängigkeit der Aufhellung von der Bestrahlung bei schwacher Anregung mit UV-Licht

Die Bedingung:

führt zu

$$\Delta L = p \cdot h^- = 0 \text{ für } L = 0 \quad (18)$$

$$n^- = \frac{Z}{\delta H} \quad (19)$$

Gl. (19) in Gl. (2) eingesetzt, ergibt nach anschließender Integration mit der Anfangsbedingung $h^-(0) = 0$:

$$h^- = \frac{Z H}{Z + \varepsilon H} \left(1 - e^{-\frac{Z + \varepsilon H}{H} t} \right)$$

oder

$$\Delta L = p H \frac{Z}{Z + \varepsilon H} \left(1 - e^{-\frac{Z + \varepsilon H}{H} t} \right) \quad (20)$$

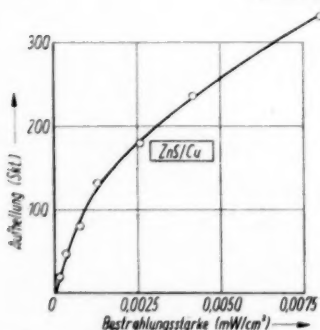


Abb. 7. Aufhellung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke des UV-Lichtes

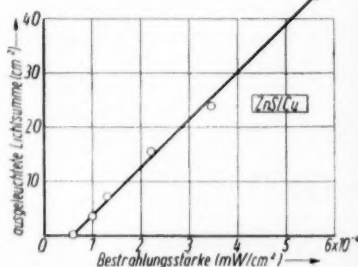


Abb. 8. Abhängigkeit der Aufhellung von der Bestrahlungsstärke des UV-Lichtes bei schwacher Anregung

Abb. 7 zeigt die experimentell aufgenommene Abhängigkeit der Aufhellung von der Bestrahlungsstärke bei einer konstanten Bestrahlungszeit

werden die Verhältnisse, wenn nicht jeweils bis zur Sättigung angeregt wird. Eine angenäherte Beziehung läßt sich für ZnS/Cu aus den Differentialgleichungen (1) und (2) leicht ermitteln, wenn man größere Vernachlässigungen trifft. Aus Gl. (1) wird unter der Annahme, daß die Einstellzeit der Konzentration im Leitfähigkeitsband klein ist gegen die Einstellzeit der Konzentration in den Haftzentren:

$$0 = Z - \delta (H - h^-) n^- - \beta n^- a^+ + \varepsilon h^- \quad (16)$$

Da $L = \beta n^- a^+$ ist, gilt:

$$0 = Z - \delta (H - h^-) n^- - L + \varepsilon h^- \quad (17)$$

von 2 Minuten. Durch geeignete Wahl der Konstanten lassen sich die gemessenen Werte durch Gl. (20) ausdrücken.

Werden nur sehr geringe Bestrahlungsstärken verwandt, nimmt die ausleuchtbare Lichtsumme nach Gl. (15) linear mit der Bestrahlungsstärke zu. In Abb. 8 wurde bei einer Bestrahlungszeit von 2 Minuten die Bestrahlungsstärke variiert. Bei dieser geringen Anregung des ZnS/Cu ist, wie berechnet, die Aufhellung proportional zur Bestrahlungsstärke.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei genügend geringer und konstanter UV-Anregung die Aufhellung der ZnS/Cu-Schirme in einem größeren Bereich der eingestrahnten Dosis proportional ist.

Die Aufhellung in Abhängigkeit von der Vorbestrahlung mit β -Teilchen für ZnS/Cu und R 28

Nach der Bestrahlung des Leuchtschirmes mit Betastrahlen sind teilweise andere Ergebnisse bei der Beschallung zu erwarten als nach der Vorbestrahlung mit UV-Licht. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß während der Bestrahlung mit UV-Licht Lichtquanten auf den Leuchtstoff einwirken, dagegen während der Bestrahlung mit Betateilchen schnelle Elektronen. Ein einzelnes Elektron mit großer Geschwindigkeit ist im Gegensatz zu den Lichtquanten in der Lage, im Kristall zahlreiche angeregte Zentren zu schaffen.

Bei hinreichend hoher Intensität der auffallenden Betastrahlung ist zunächst kein Unterschied feststellbar. Für die Aufhellung ergibt sich wieder die Beziehung

$$\Delta L = \Delta L_0 (1 - e^{-ct}), \quad (21)$$

wobei c eine Konstante ist und von der Intensität der Betastrahlung abhängt. Abb. 9 zeigt die Meßergebnisse für ZnS/Cu. Der Leuchtschirm wurde ver-

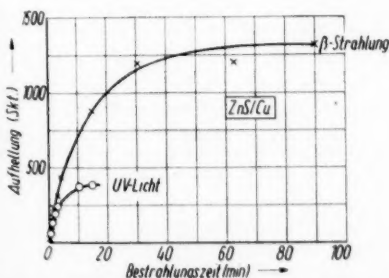


Abb. 9. Aufhellung in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit für UV-Licht und Betastrahlen

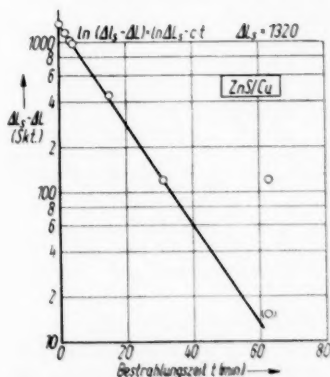


Abb. 10. Halblogarithmische Darstellung der Aufhellung in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit für Betastrahlen

gleichsweise einmal mit β -Strahlung und einmal mit UV-Licht angeregt. Die β -Strahlung entstammte einer ^{90}Sr - ^{90}Y -Quelle. Am Ort des Leucht-

schirmes ergab sich nach einer Abschätzung die Dosisleistung in Luft zu 8000 rad/h. Das Ergebnis für Anregung mit β -Strahlen ist in Abb. 10 in halb-logarithmischem Maßstab noch einmal zur Bestätigung der Gl. (21) abgetragen.

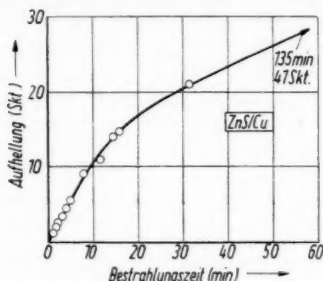


Abb. 11. Aufhellung eines ZnS/Cu-Leuchtschirmes in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit für Betastrahlen

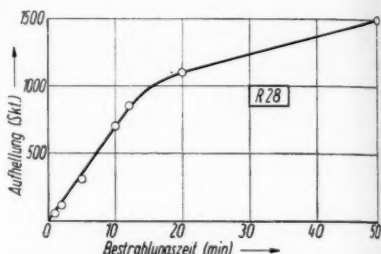


Abb. 12. Aufhellung eines Leuchtschirmes aus R 28 in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit für Betastrahlen

Setzt man die Leuchtstoffe nur einer geringen Strahlenintensität aus, ist die Wahrscheinlichkeit klein, daß bereits angeregte Stellen des Leuchtschirmes noch einmal von einem β -Teilchen getroffen werden. Dadurch muß die Aufhellung proportional mit der Bestrahlungszeit wachsen. Der lineare Bereich ist jedoch nur für kurze Bestrahlungszeiten vorhanden. Für große

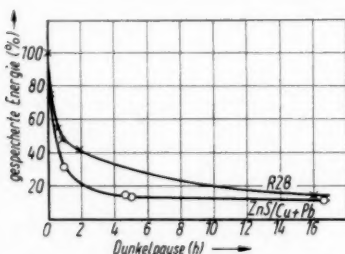


Abb. 13. Energieabklingkurven für ZnS/Cu + Pb und R 28 (2 BaBr₂ · 1 BaF₂) nach Bestrahlung mit Betaeilchen

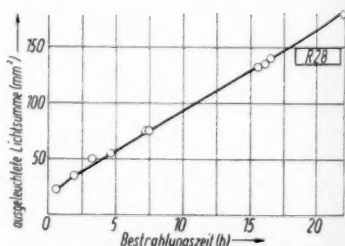


Abb. 14. Abhängigkeit der Aufhellung von der Bestrahlungszeit bei schwacher Anregung mit Betastrahlen

Bestrahlungsdauer gilt die Voraussetzung der vollkommenen Energiespeicherung nicht mehr. Dadurch wird die lineare Beziehung gestört. Das verdeutlichen die Abb. 11 und 12. Abb. 11 zeigt für ZnS/Cu die gemessene Abhängigkeit der gespeicherten Lichtsumme von der Bestrahlungszeit nach Bestrahlung mit ^{90}Sr – ^{90}Y bei einer Dosisleistung in Luft von 50 rad/h. Abb. 12 gibt die Verhältnisse für den Leuchtstoff R 28 wieder. Den Kurven ist ein anfangs schwach gekrümmter fast linearer Anstieg gemeinsam, der nach einer stärkeren Krümmung in einen annähernd geradlinigen Teil übergeht. Eine Erklärung kann mit Hilfe der Energieabklingkurven gegeben werden (Abb. 13).

Die vom Leuchtstoff gespeicherte Energie nimmt nach Bestrahlungsende zunächst sehr schnell, nach einem bestimmten Zeitraum aber nur noch sehr langsam ab. Dieses Verhalten ist auch die Ursache für den betreffenden Verlauf der Abklingkurven.

In Abb. 14 ist die Abhängigkeit der ausgeleuchteten Lichtsumme von der Bestrahlungszeit für R 28 bei einer Dosisleistung von größenordnungsmäßig 5 mrad/h dargestellt. Der lineare Bereich beginnt, wie aus der Abb. 14 ersichtlich ist, bei einer Bestrahlungszeit von 1 Stunde und reicht bis zu 30 Stunden.

Die Untersuchungen zeigen, daß auch bei Anwendung von wenig energiespeichernden Leuchtstoffen unter gewissen Voraussetzungen Aussagen über die Vorbestrahlung gemacht werden können. Die Anwendung des Ultraschalls stellt dabei eine weitere Möglichkeit zur Ausleuchtung der Kristallphosphore dar.

Frau Professor Dr. L. Herforth danke ich für die Erteilung des interessanten Themas sowie für das große, fördernde Interesse, das sie meinen Arbeiten stets entgegenbrachte. Viele Hinweise und Diskussionen haben mir Anregung gegeben und geholfen, Schwierigkeiten zu überwinden.

Herrn Professor Dr. C. F. Weiss danke ich für sein persönliches Interesse an dieser Arbeit sowie für die mir im Institut gewährte Unterstützung.

Leipzig, Institut für angewandte Radioaktivität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1960.

Hall-Effekt und Leitfähigkeit von Germanium-Aufdampfschichten

Von F. Eckart und G. Jungk

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Leitfähigkeits- und Hall-Effektmessungen an dünnen bei 10^{-5} Torr auf Glasträger bei 450°C aufgedampften Ge-Schichten zeigen unabhängig vom Ausgangsmaterial ausnahmslos p -Leitung mit einer Trägerdichte von 10^{18} bis 10^{19} cm^{-3} . Die Beweglichkeit der Defektelektronen ist um 1–2 Größenordnungen geringer als im einkristallinen Ausgangsmaterial. Der Hall-Koeffizient nimmt im Gegensatz zu den Ergebnissen an kompaktem p -Material an dünnen Schichten mit der magnetischen Feldstärke zu.

1. Einleitung

Dünne, im Vakuum bei Zimmertemperatur aufgedampfte Germaniumschichten sind „amorph“ und werden durch geeignete thermische Behandlung kristallin. Die Umwandlungstemperatur wird sehr verschieden angegeben¹⁻⁴⁾ und ist von der Schichtdicke und der Dotierung abhängig. Diese kristallinen Ge-Schichten mit Korngrößen zwischen 10^{-6} und 10^{-5} cm^5 zeigen ausnahmslos p -Leitung^{6) 7) 8)}. Auch feingepulverte gepreßte Ge-Proben⁹⁾ und durch Polieren auf kompaktem n -leitendem Material entstandene Oberflächenschichten¹⁰⁾ zeigen Löcherleitung. Über das Ausgangsmaterial werden allerdings in der Regel keine näheren Angaben gemacht, weshalb von definierten Ge-Einkristallen ausgehend Hall-Effekt und Leitfähigkeit solcher dünner Aufdampfschichten näher untersucht werden sollten.

¹⁾ H. König, *Optik* **3**, 201–220 (1948).

²⁾ O. Fürst, R. Glocker u. H. Richter, *Z. Naturforschg.* **4a**, 540–542 (1949).

³⁾ H. Richter, O. Fürst, *Z. Naturforschg.* **6a**, 38–46 (1951).

⁴⁾ E. W. Fischer, H. Richter, *Ann. Physik* **16**, 193–209 (1955).

⁵⁾ J. E. Pokrowskij, *Zh. Tekh. Fiz. russ.* **24**, 1229–1243 (1954).

⁶⁾ G. A. Kurow, W. Semiletow u. R. Pinsker, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* (russ.) **110**, 970–976 (1956).

⁷⁾ G. A. Kurow, W. Semiletow u. R. Pinsker, *Cristallografiya* (russ.) **2**, 59–64 (1957).

⁸⁾ J. W. Thornhill, K. Lark-Horovitz, *Germanium Films. Physic. Rev.* **82**, 762–763 (1951).

⁹⁾ S. G. Kalashnikow, J. E. Pokrowskij, Über den Einfluß der Oberfläche auf den Leitfähigkeitstyp von Halbleitern. *Zurn. techn. Fiz. (russ.)* **XXII**, 883–884 (1952).

¹⁰⁾ J. W. Granville, C. A. Hogarth, A study of thermoelectric effects at the surface of transistor materials. *Proc. physic. Soc.* **64B**, 488–494 (1951).

2. Durchführung

Als Ausgangsmaterial dienten kompakte, verschieden dotierte, einkristalline Germanium-Proben ($10 \cdot 5 \cdot 0,5 \text{ mm}^3$). An die verzinnnten Stirnflächen¹¹⁾ wurden Kupferdrähte angelötet und die Hall-Spannung mit einer aufgesetzten und über Kondensatorentladung formierten Wolframspitze mit Elektrometerverstärker gemessen. Der spezifische Widerstand wurde aus dem Spannungsabfall zwischen Primärstrom-Zuführung und Hall-Elektrode bestimmt. Die Sperrfreiheit der Primärstromkontakte wurde jeweils geprüft.

Nach den Messungen am kompakten Einkristall wurde dieser aus einem kegelförmig gewickelten Wolframdraht auf feuerpolierte, vorher im Vakuum ausgeheizte Glasplatten bei etwa 450°C und 10^{-5} Torr aufgedampft. Die Dicke der bei dieser Temperatur stets kristallinen Aufdampfschichten wurde interferometrisch bestimmt¹²⁾¹³⁾. Die Schichten, die in ihren Abmessungen kleiner waren als die Glasträger, wurden mit aufgedampften Goldelektroden versehen, die auf der Glasunterlage mit Hydrokollag verstärkt wurden. Die Kontakte wurden auf diese verstärkten Graphitelektroden mechanisch ange-drückt. Der wassergekühlte Elektromagnet wurde mit InSb-Hall-Sonden ($2 \cdot 1,5 \text{ mm}^2$) im Bereich von 0,5 bis 12 kGs mit einem Fehler von etwa 1% ausgemessen. Die Abweichungen der magnetischen Feldstärke innerhalb der durch die Größe der Ge-Proben gegebenen Fläche betrugen selbst bei einem Polabstand von 5 cm weniger als 3%.

3. Meßergebnisse

Die Hall-Koeffizienten R_H von n -leitenden Ge-Einkristallen mit spezifischen Widerständen von 0,64 bis 20 Ohm cm sind, wie bekannt¹⁴⁾¹⁵⁾, im Bereich von 1–12 kGs von der magnetischen Feldstärke H unabhängig. Das gleiche Verhalten wurde auch für polykristallines n -leitendes Ge festgestellt¹⁶⁾.

Für p -leitende (Al-dotierte) Ge-Einkristalle nimmt R_H mit H ab und erreicht bei $H > 10 \text{ kGs}$ einen Sättigungswert (Abb. 1). Die Hall-Konstante von kompaktem, polykristallinem, p -leitendem Ge (Abb. 2) zeigt in Abhängigkeit von R_H etwa den gleichen Verlauf, obgleich der Absolutwert R_H um etwa 2 Größenordnungen niedriger liegt.

Dünne Aufdampfschichten sind sämtlich p -leitend, und zwar auch wenn n -leitendes ein- oder polykristallines Ausgangsmaterial verwendet wird. Die

¹¹⁾ C. S. Hung u. J. R. Glieman, Physic. Rev. **96**, 1226–1236 (1954).

¹²⁾ Um die Schichtdicke zu bestimmen, wurden auf einer 2. Platte 2 Streifen mit Kupferdraht (0,2 mm Durchmesser) abgedeckt. Die Tiefe der so entstandenen Täler entspricht der Schichtdicke. Schicht- und Glasunterlage werden mit einer um mindestens eine Größenordnung dünneren Ge-Schicht überdeckt, um stets Reflexionen am gleichen Medium betrachten zu können. Auf diese Schicht wird ein Mikroskop-Deckgläschen schwach keilförmig aufgesetzt. Die parallel zur Keildicke im Mikroskop beobachteten Interferenz-Versetzungen werden mit Okular-Mikrometer ausgemessen. Die Meßgrenze lag bei 200 Å. Bei Schichtdicken $> 3000 \text{ Å}$ gelang eine genaue Zuordnung der Interferenzstreifen durch eine Abflachung der Talränder.

¹³⁾ H. Mayer, Physik dünner Schichten I. Stuttgart 1950. III, 5 Optische Methoden zur Messung der Dicke dünner und dünnster Schichten, S. 66–69.

¹⁴⁾ W. C. Dunlap, Physic. Rev. **82**, 329 (1951).

¹⁵⁾ W. C. Dunlap, An Introduction to Semiconductors. John Wiley u. Sons, Inc., New York 1957.

¹⁶⁾ W. Ringer u. H. Welker, Z. Naturforschg. **3a**, 20–29 (1958).

spezifischen Widerstände liegen sämtlich bei etwa 0,1 Ohmcm¹⁷). Der Hall-Koeffizient R_H ist sowohl von der Feldstärke H als auch von der Schichtdicke d abhängig (Abb. 3), und zwar nimmt im Gegensatz zum p -leitenden Einkristall und Polykristall R_H mit H zu¹⁹). Leider reichen die Feldstärken von max. 10 kGs nicht aus, um Sättigungswerte zu erreichen.

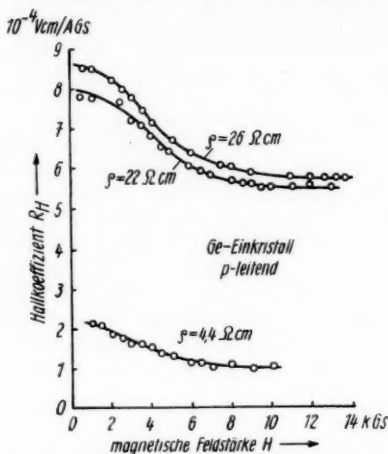


Abb. 1. Hall-Koeffizient R_H in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H für p -leitende Ge-Einkristalle mit verschiedenen spezifischen Widerständen

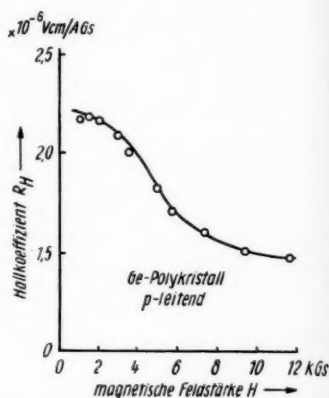


Abb. 2. Hall-Koeffizient R_H in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H für einen p -leitenden Polykristall

4. Auswertung und Diskussion

In Abb. 4 sind die normierten Abhängigkeiten des Hall-Koeffizienten R_H von der magnetischen Feldstärke H für n - und p -leitende Einkristalle, für polykristalline Proben und für Aufdampfschichten einander gegenübergestellt.

Aus den gemessenen Werten für σ und R_H können die Trägerdichte n oder p und die Beweglichkeiten μ_p oder μ_n bestimmt werden. Es ist:

$$n, p = \pm \frac{3\pi \cdot 10^{-8}}{8 R_H e} [\text{cm}^{-3}] \quad (1)$$

$$\mu_{n,p} = \frac{8}{3\pi} R_H \sigma \cdot 10^8 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{V sec}} \right] \quad (2)$$

wenn σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, R_H in Vcm/AGs und $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ A sec}$.

¹⁷) Die amorphen Schichten haben spezifische Widerstände in der Größenordnung 10^3 Ohmcm , die Leitfähigkeit nimmt demnach nach der Kristallisation um mindestens 4 Größenordnungen zu¹⁸).

¹⁸) M. J. M. Dunoyer, J. phys. Chem. (franz.) **12**, 602–606 (1951).

¹⁹) Ähnliches Verhalten zeigen p -leitendes kompaktes polykristallines Si^{20,21}) und p -leitende Diamantkristalle²²).

²⁰) R. K. Willardson, J. appl. Phys. **30**, 1158–1164 (1959).

²¹) N. S. Orlova u. W. M. Tutschkewitsch, Fizika tverdogo tjela (russ.) **1**, 1631–1634 (1959).

²²) R. T. Bate u. R. K. Willardson, Proc. phys. Soc. **74**, 363–367 (1959).

Aus den Beziehungen (1) und (2) kann zwar für n -leitende Ge-Einkristalle wegen $(R_H)_H = \text{const } n$ und μ_n berechnet werden, für p -leitendes Ge aber wird R_H von H abhängig. Die aus Zyklotron-Resonanzmessungen²³⁾⁻²⁵⁾ nahegelegte Konzeption von schweren und leichten Löchern in p -Ge führte unter Annahme sphärischer und kubischer Energieflächen zur Ableitung eines Ausdrucks für den Hall-Koeffizienten²⁶⁾²⁷⁾, der bei geeigneter Wahl des Beweglichkeitsverhältnisses der Löcher und des Streuparameters (um neben der Gitterstreuung auch die Streuung durch ionisierte Beimengungen zu berücksichtigen, wird eine allgemeine Relaxationszeit benutzt, wobei der Streuparameter eben das Verhältnis von Gitterstreuung zur Streuung an ionisierten Beimengungen beschreibt) gut an die experimentellen Ergebnisse angenähert werden konnte. Durch Grenzbetrachtung der Transportintegrale ergibt sich die Trägerdichte aus dem Grenzwert des Hall-Koeffizienten R_H für $H \rightarrow \infty$.

Leider ist dies für Ge-Aufdampfschichten nicht möglich, da im Bereich der untersuchten Magnetfeldstärken bis 10 kGs noch keine Sättigung eintritt. Wir haben daher zur Berechnung der Trägerdichte den Hall-Koeffizienten R_H für $H \rightarrow 0$ benutzt und in Abb. 5 ρ , p und μ_p in Abhängigkeit von der Schichtdicke d aufgetragen. Danach liegen die p -Werte von dünnen Aufdampfschichten um etwa 2–3 Größenordnungen höher als jene des Ausgangsmaterials, ρ und p nehmen mit wachsender Schichtdicke d ab, μ_p jedoch zu.

Die berechneten Beweglichkeiten liegen zwischen 20 und 200 cm^2/Vsec und sind somit um 1–2 Größenordnungen geringer als beim einkristallinen Ausgangsmaterial²⁸⁾.

Die hohe Trägerdichte der dünnen polykristallinen Schichten ist zweifellos auf Oberflächenterme mit Akzeptorcharakter zurückzuführen. Werden die

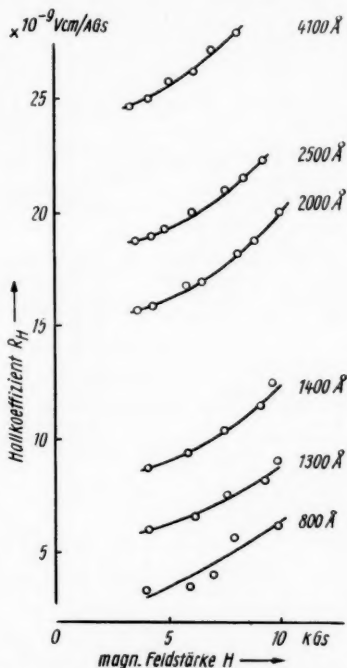


Abb. 3. Hall-Koeffizient R_H in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H für verschieden dicke Ge-Aufdampfschichten

²³⁾ G. Dresselhaus, A. F. Kip u. C. Kittel, Physic. Rev. **95**, 568–569 (1954).

²⁴⁾ G. Dresselhaus, A. F. Kip u. C. Kittel, Physic. Rev. **92**, 827 (1953).

²⁵⁾ W. M. Tutschewitsch, Zh. tekhn. Fiz. (russ.) **28**, 2707–2711 (1958).

²⁶⁾ R. K. Willardson, T. C. Harman u. A. C. Beer, Physic. Rev. **96**, 1512–1518 (1954).

²⁷⁾ A. C. Beer u. R. K. Willardson, Physic. Rev. **110**, II, 1286–1294 (1958).

²⁸⁾ Für die n - und p -Ausgangs-Einkristalle wurden μ -Werte zwischen 2000 und 3000 $\text{cm}^2/\text{V sec}$ gemessen.

Kristallite durch Kuben der Kantenlänge von etwa 10^{-1} cm angenähert und die Trägerdichte p des Volumens gegen die Gesamtträgerdichte vernachlässigt, so kommt man zu Trägerdichten von 10^{18} bis 10^{19} cm $^{-3}$, wenn man die Oberflächensterme zu etwa 10^{11} bis 10^{12} cm $^{-2}$ annimmt⁵⁾.

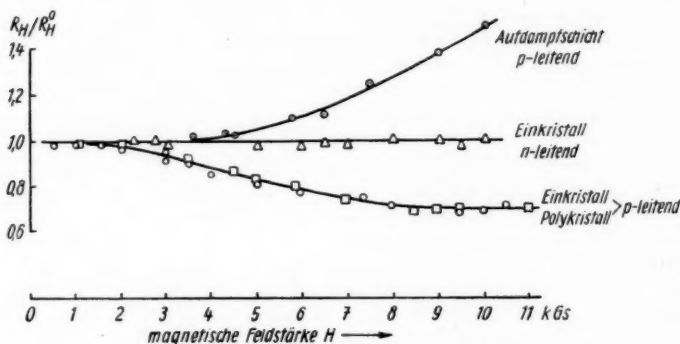


Abb. 4. Normierter Hall-Koeffizient R_H/R_H^0 in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H für p - und n -leitende Einkristalle, p -leitende Polykristalle und p -leitende Aufdampfschichten ($d = 5000$ Å)

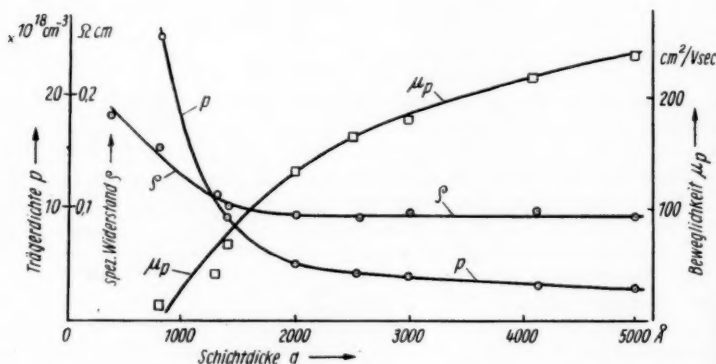


Abb. 5. Spezifischer Widerstand ρ , Trägerdichte p und Beweglichkeit μ_p von Ge-Aufdampfschichten verschiedener Dicke

Interessanterweise ergibt sich aus dem von Beer und Willardson²⁷⁾ abgeleiteten auf $R_H \rightarrow \infty$ normierten Ausdruck für den Hall-Koeffizienten auch der von uns an dünnen Schichten gemessene qualitative Kurvenverlauf, also ein Anstieg von R_H mit H , wenn die leichten Löcher vernachlässigt werden (Abb. 6).

Herrn Dr. Klaus Thießen danken wir sehr für zahlreiche Diskussionen und wertvolle Hinweise.

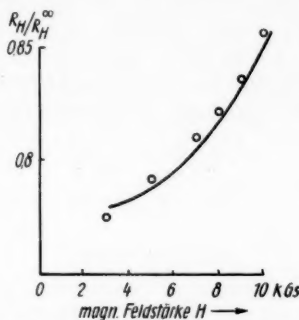


Abb. 6. Normierter Hall-Koeffizient R_H/R_H^∞ in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H für eine 5000 Å dicke Ge-Aufdampfschicht. Die ausgezogene Kurve ist nach Beer und Willardson²⁴⁾ berechnet. ○ Ge-Aufdampfschicht 5000 Å, — theoretisch nach ²⁴⁾ mit $P_3 = 0$, $\beta_2 = 3$, $\mu_{L2} = 2600 \text{ cm}^2/\text{V sec}$, $R_H^\infty = 35 \cdot 10^{-9} \text{ V cm/AGs}$

Berlin, Physikalisch-Technisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1960.

Messungen langzeitlicher magnetischer Nachwirkungen der Remanenz an Ferriten

Von F. Pliquett

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird eine Magnetometerbank beschrieben, mit der es möglich ist, langzeitliche magnetische Nachwirkungen an Ferriten zu messen. Die hierfür nötige Empfindlichkeit wurde durch Gegeneinanderschalten zweier Förster-sonden erreicht, die äußere Störungen sowie Schwankungen des magnetischen Erdfeldes kompensieren. Es werden einige Meßergebnisse von Ni-Zn-Ferriten mitgeteilt.

Einführung

Magnetische Nachwirkungen sind seit etwa 70 Jahren (Ewing) bekannt. Bei Richter¹⁾ findet man eine Übersicht über die ältere Literatur. Mit der Entwicklung und Verwendung von Ferriten in der Elektrotechnik begann man auch ihre Relaxationsvorgänge, besonders die Desakkomodation (zeitliche Nachwirkung der Anfangspermeabilität) zu untersuchen²⁻⁷⁾. Nach Snoek muß man in Stoffen mit D. A. eine magnetische und elastische Nachwirkung finden. Das Ziel dieser Arbeit war, weichmagnetische Ferrite auf eine Nachwirkung der Remanenz hin zu untersuchen.

Aufbau der Apparatur

Das Prinzip der Messung ist: Die Ferritprobe wird in einem Feld H_s aufmagnetisiert. Nach Abschalten des Feldes H_s geht die Magnetisierung auf einen Wert $J_r + J_i(u=0)$ sprunghaft zurück. Der nachwirkende Anteil J_i nimmt mit der Zeit auf 0 ab ($J_\infty = 0$). J soll als Funktion von t gemessen

¹⁾ G. Richter, „Über die magnetische Nachwirkung am Carbonyleisen“, Ann. Physik **29**, 605 (1937).

²⁾ A. v. Kienlin, „Beitrag zur Klärung der magnetischen Nachwirkung durch Elektronendiffusion in Ferriten“, Z. angew. Physik IX, **5**, 245 (1957).

³⁾ Osamu Yamada, „Irreversible magnetische Nachwirkungen und deren Einfluß auf die Magnetisierungskurve“, Z. Physik **142**, 225 (1955).

⁴⁾ A. Kußmann u. O. Yamada, „Zur Def. und Best. der Koerzitivkraft von Dauermagneten unter Berücksichtigung der irreversiblen Nachwirkungen“, Arch. f. El. techn. Bd. XLII, **4** (1956).

⁵⁾ R. Feldkeller, „Ferromagnetische Relaxationsvorgänge. Kolloid-Z. **134**, Heft 1 (1953).

⁶⁾ J. L. Snoek, „Neuentwicklungen von ferromagnetischen Werkstoffen“, Verlag Technik, Berlin 1953.

⁷⁾ U. Enz, „Beziehung zwischen Desakkomodation und magnetischen Eigenschaften in Mn-Eisen Ferriten“, Physica **24**, 609 (1958).

werden. Der beim Abschalten auftretende Magnetisierungssprung $J_S - (J_r + J_t)$ und die Temperatur T der Probe werden als Parameter angegeben.

Als Magnetometer benutzen wir eine Förstersonde. Da man für die Nachwirkungsmessungen eine Empfindlichkeit von 10^{-6} Oe benötigt und Erd- + Institutsfeld Störungen der Größenordnung 10^{-3} aufweisen, muß man diese Störungen mindestens auf 10^{-6} Oe kompensieren. Das gelingt durch Gegen-

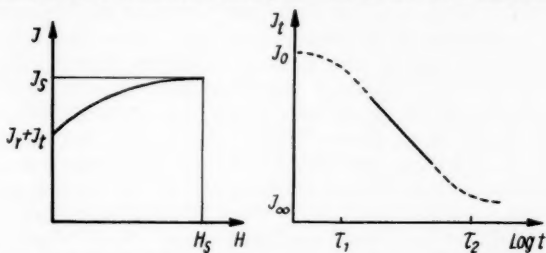


Abb. 1. Links: Der Verlauf der Magnetisierung J beim Abschalten des Feldes H_s (Hysteresis), rechts: Zeitliche Änderung der Magnetisierung nach Abschalten des Feldes (Nachwirkungskurve)

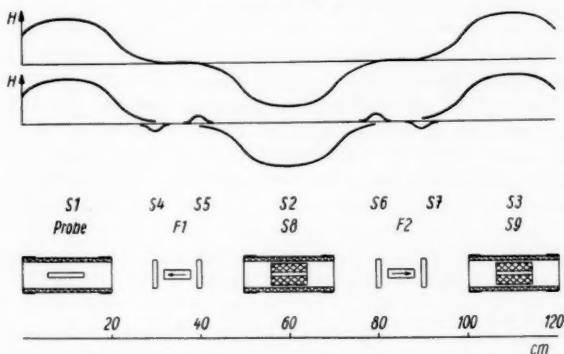


Abb. 2. Schematische Anordnung der Magnetometerbank, darüber Feldverlauf der Spulen $S1$ bis $S7$ einzeln, oben: Resultierendes Achsenfeld der Spulen $S1$ bis $S7$

Störfelder über den Bereich beider Sonden homogen sind, alle Störfelder mit neg. Vorzeichen mißt. Das Feld der Probe ist am Ort der zweiten Sonde auf 3% abgelenkt. Um unübersichtliche Feldverzerrungen zu vermeiden, wurde streng darauf geachtet, daß kein ferromagnetisches Material beim Bau der Magnetometerbank verwendet wurde. Beide Sonden arbeiten mit einer gemeinsamen Elektronik. Die Meßwerte werden vom Ausgang des Endverstärkers auf einen Linienschreiber gegeben und registriert. Das Schema der Anordnung ist in Abb. 2 dargestellt: Eine 8 cm lange Probe mit 0,8 cm Durchmesser befindet sich in der Magnetisierungsspule $S1$. Die Spule wurde auf vorgeschrittenem Gewinde so gewickelt, daß das Feld im Probenraum auf 0,5% konstant ist. Der Abstand der Sonden und übrigen Spulen von der

Probe wurde so gewählt, daß die gesamte hinzukommende Inhomogenität am Ort der Probe 0,5% nicht übersteigt. Um die Sonde nicht zu übersteuern, wird das uns ja nicht interessierende Feld der Spule $S 1$ durch eine gleiche Spule $S 2$ am Ort der Sonde $F 1$ kompensiert. Die Sonde $F 2$, die für die Kompensation der äußeren Störfelder benötigt wird, befindet sich an einem Ort, an dem das Feld der Spule $S 2$ durch eine gleiche Spule $S 3$ wieder genau kompensiert wird. Da die Spulenfelder am Ort der Sonden nur an einem einzigen Punkt = 0 werden, die Sonde aber eine empfindliche Ausdehnung von 6 cm hat, werden Glättungsspulen $S 4, S 5$ bzw. $S 6, S 7$ angebracht, die das Feld über den ganzen Sondenraum auf nahezu 0 halten. In Abb. 2 ist quantitativ der Feldverlauf der 7 bisher besprochenen Spulen einzeln und darüber der durch Summierung entstandene Gesamtfeldverlauf aufgetragen.

Die Spule $S 8$ kompensiert das Feld der Probe am Ort $F 1$, die Spule $S 9$ das von $S 8$ am Ort $F 2$. Um Wirkungen von Stromschwankungen auszuschalten, sind die Spulen $S 1$ bis $S 7$ bzw. $S 8, S 9$ hintereinandergeschaltet. Beim Einschalten des Stromes I_1 in $S 1$ bis $S 7$ wird gleichzeitig in $S 8$ und $S 9$ ein Strom I_2 so eingeschaltet, daß das Feld der Probe an $F 1$ kompensiert wird, beim Abschalten von I_1 wird in $S 8$ und $S 9$ ein Strom I_3 so eingeschaltet, daß das Remanenzfeld der Probe an $F 1$ kompensiert wird. Wenn nun alles richtig justiert ist, dürfte sich am Anzeigeinstrument der Förstersonden nichts ändern, wenn man $I_1 + I_2$ bzw. I_3 ein- und ausschaltet.

Aus dem Strom I_2 bzw. I_3 kann man das magnetische Moment von $S 8 = S 9$ berechnen und hat damit bei richtiger Kompensation an $F 1$ und $F 2$ das magn. Moment der Probe. In dieser Anordnung kann man alle interessierenden Felder und damit zusammenhängende Größen, soweit die Näherung der Achsenfelder genügt, leicht berechnen.

Es zeigte sich bei den von mir untersuchten Ni-Zn-Ferriten, daß die Nachwirkungen zu klein waren, um mit dieser Anordnung vernünftig registriert zu werden. Ich ging daher zu folgender Abänderung der Anordnung über (Abb. 3):

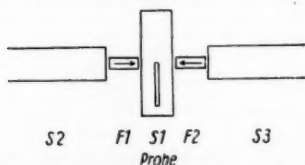


Abb. 3. Schematische Anordnung zur Aufnahme der Nachwirkungskurven

zu tun haben. Die Eichung wurde folgendermaßen ausgeführt: Mit der Anordnung nach Abb. 2 kann man gut die durch eine Temperaturänderung hervorgerufene Magnetisierungsänderung messen. Führen wir mit der Anordnung Abb. 3 die Temperaturabhängigkeitsmessung der Magnetisierung unter gleichen Bedingungen durch, so finden wir durch Vergleich einen Zusammenhang zwischen der Magnetisierungsänderung der Probe und der Anzeige in der Anordnung Abb. 3.

Versuchsmaterial

Als Proben benutzte ich Ni-Zn-Ferrite der ungefähren Molzusammensetzung 25%, 25%, 50%. Das vorgebrannte Material wurde durch Querpressen

Die Spulen $S 2$ und $S 3$ erfüllen hier den Zweck der Spulen $S 8$ und $S 9$ aus Abb. 2. Das Feld von $S 1$ ist, weil $F 1$ und $F 2$ in der Symmetrielinie angeordnet sind, immer = 0. Weiter kompensiert $S 3$ automatisch das Feld von $S 2$ am Ort der Probe. Wir erreichen hier eine gute Empfindlichkeit, müssen die Anordnung aber mit der oben beschriebenen eichen, da wir es hier in bezug auf die Probe nicht mit Achsenfeldern

in einer entsprechenden Preßform ohne Bindemittel in Stabform gebracht, getrocknet und gesintert. Ich stellte verschiedene Ferrite mit Sintertemperaturen von 1100 °C bis 1400 °C und mit ≥ 50 Mol-% Fe_2O_3 her.

Ergebnisse

Der zeitliche Verlauf des nachwirkenden Anteils der Remanenz konnte bei Ferriten einige Stunden lang beobachtet werden. Der Beginn der Nachwirkungsmessungen lag bedingt durch die Zeitkonstanten der Förstersonde und des Kompensationsschreibers bei etwa 3 s nach Abschalten des Feldes. Während beim Carbonyleisen (Richter 1937) der ganze Nachwirkungsvorgang in etwa 10 Minuten abgelaufen ist, konnte ich bei den Ferriten nach einigen Stunden nach dem Abschalten des Magnetisierungsfeldes noch kein Ende des Nachwirkungsvorganges feststellen. In der $(J_t, \log t)$ -Darstellung finden wir immer eine Gerade, die ich durch Übertragung des bei den dielektrischen, mechanischen und Richternachwirkungen bewährten mathematischen Formalismus durch

$$J_t = \frac{\gamma \mu H}{\log \tau_1 / \tau_2} (\log \tau_2 - 0,577 - \log t) = C - A \log t$$

$$\tau_1 < t < \tau_2$$

beschreiben möchte. Hier bedeuten: J_t wie oben der zeitliche Verlauf des nachwirkenden Anteils der Remanenz, $\gamma \mu H$ der gesamte nachwirkende Anteil, τ_1, τ_2 Zeitkonstanten.

Die aus der Steigung der auf log. Papier gezeichneten Nachwirkungskurve zu bestimmende Konstante A ist eine Kenngröße für den Nachwirkungsvorgang. Während man aus den Messungen der Richternachwirkungen an Carbonyleisen $A \approx 2$ Gauß fand, liegt diese Größe bei den von mir gemessenen Ferriten in der Größenordnung von 0,1 Gauß. Im einzelnen fand ich: mit steigender Sintertemperatur nimmt A ab. Durch Vergrößerung des Fe_2O_3 -Anteils in den Ausgangsoxyden nimmt A zu. Bei allen Ferriten wurden Messungen bei Temperaturen von -70 °C bis +90 °C durchgeführt. Hier fand ich, daß A mit der Meßtemperatur langsam zunimmt. Um hieraus Schlußfolgerungen über den Nachwirkungstyp zu ziehen, sind noch mehr systematische Messungen notwendig.

Zusammenfassung

Mit einer genügend empfindlichen Anordnung gelang es, magnetometrisch im Schaltversuch langzeitliche magnetische Nachwirkungen an Ferriten zu messen. Es wurde gezeigt, daß der Nachwirkungsvorgang bei konstanten magnetischen Bedingungen (Feldstärke, Magnetisierungsdauer) von der Zusammensetzung, Sintertemperatur und Meßtemperatur abhängt.

Diese Arbeit wurde in der Abt. Technische Physik des Phys. Inst. der Universität Leipzig durchgeführt. Für die Stellung des Themas und für wertvolle Diskussionen möchte ich Herrn Prof. Dr. Holzmüller und Herrn Dipl.-Phys. Dietzmann recht herzlich danken.

¹⁾ F. Pliquet, „Magnetometrische Messungen langzeitlicher Nachwirkungen der Remanenz im Schaltversuch an Ferriten“. Diplomarbeit 1959 Leipzig.

Leipzig, Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1960.

Modified Flammersfeld Range Energy Relation for Electrons

By S. P. Khare and Y. P. Varshni

With 1 Figure

Abstract

Flammersfeld Range energy relation for electrons in aluminum has been shown by Varshni and Karnatak to be satisfactory only above 0.2 Mev. energy. In the present work the relation, after suitable modification, has been extended to low energy region. The modified relation yields satisfactory results down to 2 Kev. and passes smoothly to its original form above 0.2 Mev. The observed values have also been compared with the theoretical results of Nelms. For a given energy, the observed range is smaller than the theoretical range.

Introduction

A large number of range-energy relations for electrons in metals have been suggested¹⁻¹¹). However, all of them have limited applications. The proposed relations yield good results only in a particular energy range and they either completely breakdown in other energy range or the constants in the equations have to be changed. For example in the power law

$$R = a E^n \quad (1)$$

values of the constant a varying from 407 to 708 and that of n from 1.38 to 1.72 have been proposed (references given in ref¹¹). Katz and Penfold⁷) found that in an energy interval from 10 Kev. to 2.5 Mev., n varies according to following relation

$$n = 1.265 - 0.954 \ln E$$

where E is expressed in Mev.

Recently Varshni and Karnatak¹¹) have shown that for aluminum Flammersfeld relation³) gives quite satisfactory results above 0.2 Mev.,

¹) N. Feather, *Physic. Rev.* **35**, 1559 (1930).

²) L. E. Glendenin and C. D. Coryell, *MDDC* **19** (1946).

³) A. Flammersfeld, *Naturwissenschaften* **33**, 280 (1946); *Z. Naturforsch.* **2a**, 370 (1947).

⁴) W. E. Libby, *Anal. Chemie* **192** (1947).

⁵) R. Glocker, *Z. Naturforsch.* **3a**, 147 (1948).

⁶) L. E. Glendenin, *Nucleonics* **2**, 12 (1948).

⁷) L. Katz and A. S. Penfold, *Rev. Mod. Physic.* **24**, 28 (1952).

⁸) R. O. Lane and D. J. Zaffarano, *Physic. Rev.* **94**, 960 (1954).

⁹) J. R. Young, *J. Appl. Physic.* **27**, 1 (1956).

¹⁰) K. Gubernator, *Z. Physik* **152**, 183 (1958).

¹¹) Y. P. Varshni and R. C. Karnatak, *Ann. Physik* **2**, 413 (1959).

but below this energy the calculated values are quite high in comparison with the observed values. A power law has been found to be satisfactory for low energy region (< 0.2 Mev.). Recently performed experiments of Gubernator¹⁰) and Gubernator and Flammersfeld¹²) also show that in the low energy region power law is applicable even for other metals like silver, gold and copper. However, it will be of interest to have a single range-energy relation yielding good results under wide limits of energy. With this view in mind, an attempt has been made, in this paper, to suitably modify Flammersfeld relation so that it may be applicable in low energy region and passes smoothly to its original form in high energy region.

Modified Flammersfeld Relation

Flammersfeld³) in 1947, proposed the following equation from semi-theoretical considerations:

$$E = a(R^2 + bR) \quad (2)$$

Varshni and Karnatak¹¹) put the same relation in the following form:

$$\frac{E^2}{R} = q + pR. \quad (3)$$

Least square treatment gave $q = 9.1659 \cdot 10^{-4}$ and $p = 3.4174 \cdot 10^{-6}$ when E and R are respectively given in Mev. and mg/cm^2 . The above equation gave excellent results for the energies above 0.2 Mev. but below 0.2 Mev., the calculated values were found to be higher than the observed values. Varshni and Karnatak¹¹) found that in the low energy region (< 0.2 Mev.) a power law namely

$$E = 21.54 R^{0.0077} \quad (4)$$

E in Kev and R in mg/cm^2 , gives satisfactory results. Recently Gubernator¹⁰) has carried out careful experiments in the energy range from 10 to 200 Kev and finds that his results are well represented by

$$E = 20.0 R^{0.588} \quad (5)$$

E and R again being in Kev and mg/cm^2 respectively.

In an attempt to extend eq. (3) to low energy region, it was found that if eq. (3) is modified to

$$\frac{E^2}{R} = \frac{q}{1 + kR^{-1/2}} + pR \quad (6)$$

where p and q have their original values and K is equal to 0.656, the new relation gives satisfactory results up to as low energy as 2 Kev. As the value of k is 0.656, $kR^{-1/2}$ becomes less than 0.1 for $R > 45 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ($E > 0.2$ Mev) and can be neglected in comparison with unity. Thus for high values of R , relation⁶) transforms to its original relation (3).

Using eq. (6) energies were calculated for different values of R and are shown in Table I along with the observed values. Percentage errors as obtained by using eq. (6) and eq. (4) are also shown for comparison. Sources of data have been indicated below the table.

Discussion

It is evident from the above table that percentage errors obtained from the two relations ((4) and (6)) are of the same order. The average percentage error

¹²) K. Gubernator and A. Flammersfeld, Z. Physik 156, 179 (1959).

Table I

R mg/cm ²	E_{obs} Kev.	E_{cal} Kev.	Error %	Error % $V - K^{11})$ eq. (4)	Material ¹³⁾	Ref.
.022	1.85	1.937	+ 4.7	+ 14.4	Al ₂ O ₃	Y ₂
.023	2.3	1.994	- 13.3	- 5.22	C-Al	L
.024	2.2	2.052	- 6.7	+ 1.36	C-Al	L
.024	2.3	2.052	- 10.8	- 3.04	C-Al	L
.032	2.6	2.524	- 2.9	+ 2.31	C-Al	L
.035	2.5	2.67	+ 6.8	+ 12.8		Y ₁
.039	3.2	2.88	- 10.0	- 6.25	C-Al	L
.040	2.65	2.930	+ 10.9	+ 15.00	Al ₂ O ₃	H
.044	2.75	3.127	+ 13.6	+ 17.3	Al ₂ O ₃	Y ₂
.058	3.35	3.784	+ 12.9	+ 14.0	Al ₂ O ₃	H
.060	3.5	3.87	+ 10.6	+ 11.1		Y ₁
.067	3.80	4.169	+ 9.7	+ 9.65	Al ₂ O ₃	Y ₂
.068	4.7	4.215	- 10.3	- 10.63	C-Al	L
.073	4.10	4.46	+ 8.8	+ 6.8		Y ₁
.076	4.15	4.546	+ 9.5	+ 8.43	Al ₂ O ₃	H
.082	5.3	4.788	- 9.15	- 11.13	C-Al	L
.091	5.5	5.125	- 7.3	- 8.73	F-Al	L
.091	5.00	5.125	+ 2.5	+ 1.4	Al ₂ O ₃	Y ₂
.094	4.65	5.240	+ 12.7	+ 10.0	Al ₂ O ₃	Y ₂
.095	4.4	5.286	+ 20.00	+ 17.04	Al ₂ O ₃	H
.100	6.3	5.467	- 13.40	- 15.71	F-Al	L
.113	5.7	5.926	+ 3.5	0		Y ₁
.113	5.3	5.926	+ 11.8	+ 8.0	Al ₂ O ₃	Y ₂
.122	5.8	6.234	+ 7.55	+ 4.17	Al ₂ O ₃	Y ₂
.129	5.75	6.468	+ 12.5	+ 8.0	Al ₂ O ₃	Y ₂
.146	7.1	7.02	- 1.13	- 6.3		Y ₁
.170	7.25	7.754	+ 6.95	+ 1.17	Al ₂ O ₃	Y ₂
.25	10.2	9.995	- 3.0	- 9.12		S
.292	10.8	11.0	+ 1.85	- 5.5		Y ₂
.336	12.05	10.6	11.7	- 7.88		S
.375	13.9	12.9	- 7.75	- 15.32		S
.39	12.7	13.22	+ 4.1	+ 4.33	F-Al	L
.664	18.7	18.41	- 1.55	- 10.21		S
1.17	23.9	26.44	+ 10.6	- 0.88		S
1.57	27.3	30.41	+ 11.4	+ 3.74		L
1.69	29.1	32.25	+ 10.8	+ 1.79		S
2.32	33.4	38.81	+ 16.2	7.51		S
3.41	40.7	48.41	+ 21.4	+ 11.50		S

¹³⁾ F-Al indicates aluminum coated Formvar, and C-Al aluminum coated collodion.

Key to references: C-Carlvik⁷⁾; E-Eddy¹⁴⁾; H-Hoffmann¹⁵⁾; K-Katz a. Penfold⁷⁾; L-Lane a. Zaffarano⁸⁾; S-Schonland¹⁶⁾; V-Varder¹⁷⁾; Y₁-Young⁹⁾ (numerical values were obtained by private communication); Y₂-Young¹⁰⁾; Varder¹⁷⁾, Schonland¹⁶⁾ a. Eddy¹⁴⁾ have given H_0 values instead of E . The H_0 values were converted in E from the tables of Gerholm¹⁸⁾.

¹⁴⁾ C. E. Eddy, Proc. Cambridge Philos. Soc. **25**, 50 (1929).

¹⁵⁾ O. Hoffmann, Z. Physik **143**, 147 (1955).

¹⁶⁾ V. F. J. Schonland, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 235 (1923); (A) **108**, 187 (1925).

¹⁷⁾ R. W. Varder, Philos. Mag. **29**, 725 (1915).

¹⁸⁾ J. R. Young, Physic. Rev. **103**, 292 (1956).

¹⁹⁾ T. R. Gerholm in K. Siegbahn, Beta and Gamma Ray Spectroscopy North Holland Publishing Co. Amsterdam, 926 (1955).

Table I (continuation)

Ref.	R mg/cm ²	E_{obs} Kev.	E_{cal} Kev.	Error %	Error % $V - K^{(1)}$ eq. (4)	Material ⁽¹³⁾	Ref.
	6.0	53.0	66.80	+ 26.0	+ 20.70		K
	7.0	68.9	72.88	+ 5.8	+ 1.97		S
	9.5	83.0	86.78	+ 4.55	+ 1.89		S
	10.8	87.6	92.70	+ 5.8	+ 4.37		S
	13.0	100.0	106.0	+ 6.0	+ 2.30		C
	18.0	146.5	124.0	- 15.3	- 14.88		V
	19.5	124.0	129.5	+ 4.45	+ 5.56		C
	19.8	146.5	131.0	- 10.5	- 9.83		E
	20.0	130.0	131.5	+ 1.15	+ 2.23		K
	25.0	149.0	149.0	0	+ 2.21		C
	30.0	146.0	165.5	+ 13.4	+ 16.51		K
	33.0	174.0	174.0	0	+ 3.62		C
	41.5	199.0	200.0	+ .5	+ 4.12		C
	45.0	206.0	210.0	+ .194	+ 4.5		E
	48	220.0	218.0	+ .91	+ 3-0		K
	63.4	263	260.2	- 1.07	+ 1.9		E
	64.0	261	261.2	+ .077	+ 3.3		V
	81	310	302.8	- 2.32	+ .354		K

from the relation (6) is 8.05 while from the relation (4) it is 7.13. Hence the modified relation, in the low energy region, can be said to be as good as power law. For high energy region, it has already been noted that eq. (6) passes to eq. (3), a relation which gives quite good results. Thus it can be concluded that relation (6) gives satisfactory results over the whole energy region.

Range-Energy relations are usually plotted R versus E or $\log R$ versus $\log E$. Usually on such diagrams the scale is such that small differences are difficult to discern. Hence another method has been adopted here. We take eq. (4) as the base (or reference) equation, its calculated values being denoted by E_1 . Result by another equation and also the observed one is denoted by E_2 . Then the ratio E_2/E_1 is plotted against R (log scale) as shown in fig. 1. By this method even small differences can be seen very clearly.

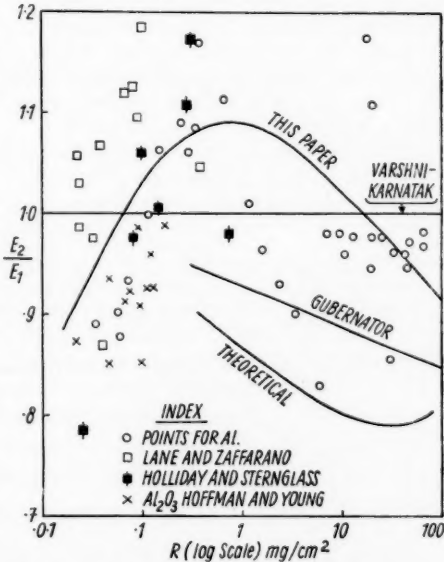


Fig. 1. E_2/E_1 versus R . E_1 is the value calculated by Varshni-Karnatak Power equation

Besides the data given in table 1, the following have also been plotted:

a) Data of Holliday and Sternglass²⁰⁾ at very low energy obtained by back scattering technique. As numerical values are not given in their paper, points were read from their fig. 5.

b) Data of Gubernator¹⁰⁾ represented by equation (5) has also been shown.

c) Theoretical values of Range have been calculated by Spencer²¹⁾ and Nelms²²⁾. Except for some minor differences their results are concordant. Nelms values are depicted in the figure.

Some interesting facts which may be noted in fig. 1 are discussed below.

Lane and Zaffarano's values are too high. Holliday and Sternglass²⁰⁾ attribute this discrepancy to the fact that Lane and Zaffarano needed to use a plastic film for supporting their aluminum layers. The error introduced by the plastic film would become significant at low energies.

Theoretically the stopping power of Al_2O_3 is essentially the same as Al (in terms of mg/cm^2 , vide ref. 14). On the experimental side thin aluminum layers are oxidized to a certain extent. Thus the experimental data are for Al + some percentage of Al_2O_3 .

The theoretical curve in fig. 1 is seen to be very much lower than the experimental results. For a given range the theoretical E is smaller than the observed E . In other words for a given energy the theoretical R is greater than the observed R . It has been pointed out by Katz and Penfold⁷⁾ and by Varshni and Karnatak¹¹⁾ that the observed dE/dR is greater than the theoretical ($-dE/dx$).

As the electron passes through the absorber it loses energy in ionizing and radiative collisions. In each of these it may suffer significant deflections. In addition there is a large number of deflections due to elastic scattering. The net result is that the electron's path is very zig-zag and the actual distance (i. e. the theoretical range) covered by electron is greater than the observed range (see Massey²³⁾ and Evans²⁴⁾).

The experimental results by different workers show considerable differences

Finally it may be noted that there are indications from fig. 5 of Holliday and Sternglass that in very low energy region a simple power law may not hold.

²⁰⁾ J. E. Holliday and E. J. Sternglass, *J. Appl. Phys.* **30**, 1428 (1959).

²¹⁾ L. V. Spencer, *Physic. Rev.* **98**, 1597 (1955).

²²⁾ A. T. Nelms, *Nat. Bur. Stand., Circ.* 577 (1956).

²³⁾ H. S. W. Massey, *Advances in Electronics* (Editor: L. Marton) Vol. IV, (Academic Press).

²⁴⁾ R. D. Evans, *The Atomic Nucleus* (McGraw Hill Book Co.) 1955, p. 611.

Allahabad (India), J. K. Institute of Applied Physics, Allahabad University.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Mai 1960.

Ein Doppelresonanzexperiment am 6^1P_1 -Term der geraden Bariumisotope im Barium I-Spektrum

Von H. Bucka und H.-J. Schüssler

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Linienbreite des Hochfrequenzübergangs zwischen den Zeeman-Niveaus des 6^1P_1 -Terms im Barium I-Spektrum wurde bei festgehaltener Senderfrequenz (etwa 60 MHz) durch Variieren des statischen Magnetfelds H_0 als Funktion der Hochfrequenzfeldstärke H_1 bei sehr kleinen Bariumdampfdrucken untersucht. Die Messungen ergaben für den 6^1P_1 -Term eine mittlere Lebensdauer von

$$T = (1,04 \pm 0,05) \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Daraus folgt für die optische Oszillatorenstärke der Resonanzlinie bei $\lambda = 5535 \text{ \AA}$ ($6^1S_0 - 6^1P_1$)

$$f = 1,32 \pm 0,06.$$

Der Landésche g_J -Faktor wurde zu

$$g_J = 1,025 \pm 0,008$$

abgeschätzt.

Einleitung

Bei der Untersuchung enger magnetischer Aufspaltungen angeregter Atomzustände, die mit den konventionellen Methoden der optischen Interferenzspektroskopie nicht mehr aufgelöst werden können, läßt sich in einigen Fällen die Doppelresonanzmethode¹⁾ vorteilhaft anwenden. Dabei kann neben der Aufspaltung auch die mittlere Lebensdauer des angeregten Terms bestimmt werden, da für kleine Hochfrequenzfeldstärken die Linienbreite $\Delta\nu$ der erzwungenen magnetischen Dipolübergänge zwischen miteinander kombinierenden Termen durch die mittlere Lebensdauer T entsprechend $\Delta\nu = \frac{1}{\pi T}$ festgelegt wird. In den günstigen Fällen mit nur einer Zerfallsmöglichkeit des angeregten Zustands zum Grundzustand ist es möglich, gleichzeitig die optische

¹⁾ A. Kastler u. J. Brossel, C. R. Acad. Sci. Paris **229**, 1213 (1949); J. Bitter u. J. Brossel, Physic. Rev. **86**, 308 (1952); A. Kastler, J. Opt. Soc. Amer. **47**, 460 (1957). Ein zusammenfassender Überblick findet sich bei G. W. Series, Reports on Progress in Physics, Vol. XXII, 280 (1959).

Oszillatorenstärke der Resonanzlinie f_{mn} aus der bekannten Beziehung²⁾

$$\frac{1}{T} = \frac{8\pi^2 e^2}{m c \lambda_{mn}} \cdot \frac{g_n}{g_m} \cdot f_{mn}$$

zu ermitteln. Hierbei bedeuten e die Elementarladung, m die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, g_n bzw. g_m die statistischen Gewichte des unteren bzw. oberen Zustands und λ_{mn} die Wellenlänge. Eine solche Methode hat besonders bei schwerer verdampfbaren Substanzen gegenüber einer Bestimmung des f -Werts aus Absorption und Dispersion den Vorteil, daß die Kenntnis der Anzahl der Atome pro cm^2 bei genügend niedrigen Drucken nicht erforderlich ist. Im folgenden werden Versuche beschrieben, die es erlauben, aus den in einem Doppelresonanzexperiment nachgewiesenen magnetischen Dipolübergängen zwischen den Zeeman-Termen des 6^1P_1 -Zustands der geraden Bariumisotope Lebensdauer und g_J -Faktor zu bestimmen.

Experimentelle Anordnung

Bei der Doppelresonanzmethode werden durch Absorption der polarisiert eingestrahlten Resonanzlinie die Zeeman-Niveaus des angeregten Zustands abweichend vom statistischen Gleichgewicht besetzt. Ein hochfrequentes

magnetisches Wechselfeld erzwingt bei Resonanz magnetische Dipolübergänge und führt zu einer Änderung der Besetzungszahlen. Die dadurch bewirkte Verminderung des Polarisationsgrads der Resonanzstrahlung wird zum Nachweis benutzt. Abb. 1 zeigt schematisch die Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle diente eine durch flüssige Luft gekühlte Hohlkathode, die mit einer Probe metallischen Bariums und einem Torr Neon als Trägergas gefüllt war. Bei einem Strom von 150 mA wurde die Resonanzlinie $\lambda = 5535 \text{ \AA}$ ($6^1P_1 - 6^1S_0$) lichtstark und selbstumkehrfrei erzeugt. Ein Kondensor K_1 mit großem Öffnungsverhältnis (Durchmesser/Brennweite $= 1/1$) bildete die Hohlkathode, deren Intensität während der Messung photoelektrisch kontrolliert wurde, in das

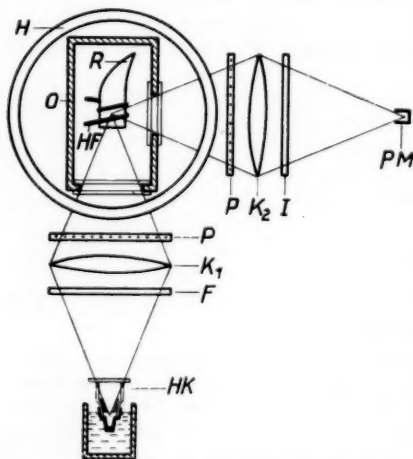


Abb. 1. Schematische Zeichnung der Apparatur. HK Hohlkathode, K_1 und K_2 abbildende Linsen, F Farbfilter, P Polarisationsfilter, I Interferenzlinienfilter, R Resonanzgefäß, H Helmholtzspulen, HF Hochfrequenzspule, O Ofen, PM Photomultiplier

Resonanzgefäß im Verhältnis 1:1 ab, während der Kondensor K_2 für die Abbildung des Resonanzlichts auf die Photokathode sorgte. Bei den beiden

²⁾ A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, S. 280, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1955).

Polarisationsfiltern war die Durchlaßrichtung parallel zum statischen Magnetfeld H_0 . Ein Interferenzlinienfilter I vor dem Multiplier (Typ RCA 1 P 21) hielt vor allem die störende Ofenstrahlung ab. Das Resonanzgefäß aus Supremaxglas hatte zur Herabsetzung unerwünschter Spiegelungen an den Wänden die Form eines Woodschen Horns. In ihm befanden sich etwa 50 mg amorphes Barium, das im Hochvakuum sehr sorgfältig aus Bariumazid reduziert wurde. Wegen des relativ großen f -Werts der Resonanzlinie konnte bei einem Bariumdampfdruck von etwa 10^{-7} Torr, das entspricht einer Temperatur von etwa 350°C an der kältesten Stelle des Resonanzgefäßes, gearbeitet werden. Ein größerer Dampfdruck wäre hinsichtlich der Intensität des Resonanzlichts wünschenswert, jedoch verfärbt Barium bei höheren Temperaturen das Glas, so daß die Fenster des Resonanzgefäßes in kurzer Zeit lichtundurchlässig werden. Zur Erzeugung des magnetischen Wechselfelds wurde ein Gegentaktsender für 60 MHz verwendet, in dessen Schwingspule sich das Resonanzgefäß befand. Die magnetische Hochfrequenzfeldstärke H_1 war senkrecht zum statischen Magnetfeld H_0 orientiert und konnte aus einer Messung der Anodenschwingspannung bis auf einen konstanten Faktor bestimmt werden. Das äußere statische Magnetfeld wurde durch zwei Spulen in Helmholtzscher Anordnung erzeugt, und der Magnetfeldstrom in einer Kompensationsschaltung gemessen. Die Inhomogenität im Raum des Resonanzgefäßes war in der Mitte der Anordnung über ein Volumen von 1 cm^3 kleiner als der 10⁴te Teil des vorhandenen statischen Magnetfeldes. Während des Versuchs wurde die Intensität der π -Komponente des Resonanzlichts durch eine Messung des Multipliergleichstroms in einem Galvanometer überprüft. Eine günstige Anordnung mehrerer Blenden konnte den Anteil des Streulichts bis auf etwa 2% des Resonanzlichts verringern. Da das hochfrequente magnetische Wechselfeld bei den verwendeten Feldstärken nur eine geringe Änderung des reemittierten π -Lichts verursachte, wurde, um das Signal gegen langsame Schwankungen des Untergrunds abzuheben, die Amplitude des eingestrahlten Hochfrequenzfelds rechteckig mit 32 Hz gepulst. Die mit dem Signal identische 32 Hz-Komponente des Multiplierwechselstroms wurde verstärkt, in einem lock-in-Verstärker phasempfindlich gleichgerichtet und mit einem Schreiber registriert. Die Linearität der elektrischen Nachweisapparatur war besser als die Meßgenauigkeit.

Ausführung der Messungen

Infolge der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Hochfrequenzfeld der Kreisfrequenz ω und dem magnetischen Moment der Hülle ändert sich im Falle der Resonanz die Einstellung des Hüllendrehimpulses relativ zur Richtung des äußeren statischen Magnetfelds H_0 . Die Lage des Resonanzmaximums ist durch die Resonanzbedingung $\omega = \gamma H_0$ gegeben. Dabei bedeuten γ das gyromagnetische Verhältnis $\gamma = \frac{\mu_B \cdot g_J \cdot 2\pi}{h}$ (μ_B = Bohrsches Magneton und h = Plancksches Wirkungsquantum). Bei der Ausführung der Versuche wurde bei konstanter Senderfrequenz das statische Magnetfeld H_0 schrittweise geändert und auf diese Weise eine Resonanzkurve aufgenommen. Ein solcher Meßvorgang erlaubt, einzelne Punkte der Kurve recht genau zu vermessen, da ein Einfluß der Zeitkonstanten der elektrischen Nachweis-

apparatur (6 sec) praktisch ausgeschlossen werden kann. Die Halbwertsbreite der Resonanzkurve hängt außer von der mittleren Lebensdauer auch von der magnetischen Hochfrequenzfeldstärke ab. Daher wurden Resonanzkurven bei verschiedenen Hochfrequenzfeldstärken vermessen. Das Signalrauschverhältnis lag dabei zwischen 100:1 und 10:1. Während bei den kleinsten verwendeten Hochfrequenzfeldstärken die gemessene Linienbreite bis auf etwa 3% der mittleren Lebensdauer zuzuschreiben ist, verbreiterte sich die Linie bei den größten gebrauchten Hochfrequenzfeldstärken bis zu 30% ihrer natürlichen Linienbreite. Abb. 2 zeigt neben einem Registrierrstreifen das aus den Meßpunkten konstruierte Doppelresonanzsignal in Abhängigkeit vom statischen Magnetfeld. Die Registrierichtung war von rechts nach links, die Registrierdauer für einen Meßpunkt betrug eine Minute.

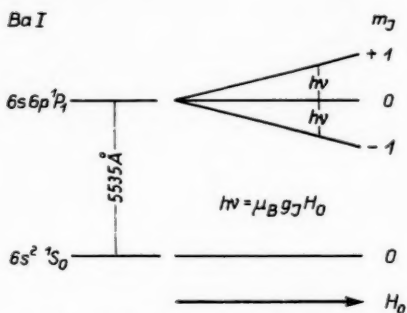


Abb. 2. Registrierkurve für Hochfrequenzübergänge $\Delta m_J = \pm 1$ im 6^1P_1 -Term der geraden Bariumisotope. Der Resonanzdurchgang erfolgte schrittweise. Die Frequenz betrug etwa 60 MHz

Linienbreite des Doppelresonanzsignals und Gang der Auswertung

Bei der vorliegenden Anregung des 6^1P_1 -Terms mit π -Licht wird entsprechend der Auswahlregel $\Delta m_J = 0$ ausschließlich das Zeeman-Niveau mit $m_J = 0$ im angeregten Zustand bevölkert (Abb. 3). Wenn dabei die Zahl der Atome in diesem Term im zeitlichen Mittel N_0 ist, beträgt die Zahl L_π der als π -Licht pro Sekunde remittierten Lichtquanten $\frac{N_0}{T}$. Unter dem Einfluß eines magnetischen Wechselfelds H_1 senkrecht zum statischen Magnetfeld H_0 werden während der Lebensdauer der Atome im angeregten Zustand Übergänge mit $\Delta m_J = \pm 1$ induziert. Die Verminderung der Intensität des π -Lichts ΔL_π ist durch die Abnahme ΔN_0 der Zahl der Atome im Zustand $m_J = 0$ dividiert durch die Lebensdauer T dargestellt.

Nach Bitter und Brossel³⁾ ergibt sich diese Änderung des π -Lichts zu

$$\Delta L_\pi = \frac{\Delta N_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^\infty \frac{N_0}{T} e^{-\frac{t}{T}} (P(1, 0, +1, t) + P(1, 0, -1, t)) dt \quad (1)$$

Hierbei bedeutet $P(1, 0, \pm 1, t)$ die Wahrscheinlichkeit, ein Atom, das zu Beginn der Störung durch das magnetische Wechselfeld zur Zeit $t' = 0$ im Zustand mit $J = 1, m_J = 0$ war, nach der Zeit $t' = t$ in den Termen mit $J = 1, m_J = \pm 1$ zu finden. Für ein zirkulares magnetisches Wechselfeld H_1 läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit aus der Majoranaformel berechnen:

$$P(1, 0, \pm 1, t) = 4 \sin^2 \frac{1}{2} \alpha \cdot \cos^2 \frac{1}{2} \alpha \quad (2)$$

³⁾ B. Bitter u. J. Brossel, Physic. Rev. **86**, 308 (1952).

mit

$$\sin^2 \frac{1}{2} \alpha = \frac{(\gamma H_1)^2}{(\gamma H_1)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \sin^2 \frac{t}{2} [(\gamma H_1)^2 + (\omega - \omega_0)^2]^{1/2}$$

(γ = gyromagnetischer Faktor, ω = laufende Frequenz, ω_0 = Frequenz in der Mitte der Resonanzkurve). Die Linienform des Doppelresonanzsignals

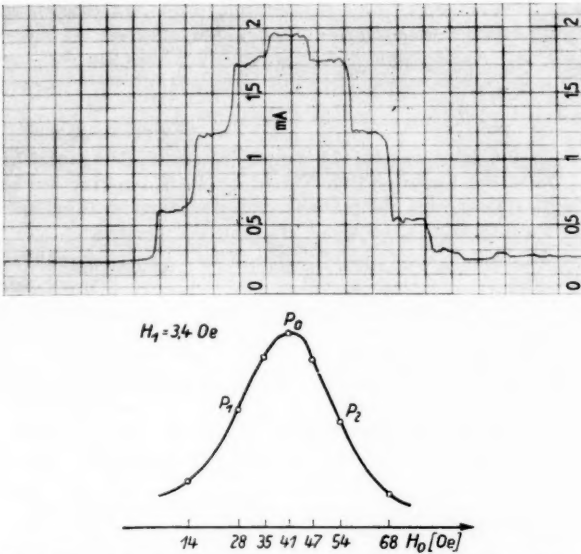


Abb. 3. Aufspaltungschema für die Bariumresonanzlinie $6s^2 1S_0 - 6s 6p^1 P_1$ ($\lambda = 5535 \text{ \AA}$) im schwachen äußeren Magnetfeld

$S(\omega)$ ist der durch das magnetische Hochfrequenzfeld H_1 induzierten Intensitätsänderung des π -Lichts proportional und folgt durch Integration von (1) unter Verwendung von (2) zu

$$S(\omega) = k \cdot AL_{\pi} = \frac{k \cdot 2 N_0}{T} \frac{(\gamma H_1 T)^2 [1 + (\gamma H_1 T)^2 + 4(\omega - \omega_0)^2 T^2]}{[1 + (\gamma H_1 T)^2 + (\omega - \omega_0)^2 T^2] [1 + 4(\gamma H_1 T)^2 + 4(\omega - \omega_0)^2 T^2]} \quad (3)$$

(k = Proportionalitätsfaktor. Mit der Annahme $\gamma H_1 T \ll 1$ ergibt eine Reihenentwicklung von (3) nach kleinen H_1 die Beziehung

$$\Delta \omega_H^2 = \Delta \omega_n^2 [1 + 5,8 (\gamma H_1 T)^2] \quad (4)$$

für die Quadrate der Halbwertsbreite der Resonanzkurve $\Delta \omega_H$ und der natürlichen Linienbreite $\Delta \omega_n$.

Die natürliche Linienbreite kann aus (4) durch Extrapolation von $\Delta \omega_H^2$ für $H_1^2 = 0$ gefunden werden. Da aber bei einer schrittweisen Vermessung eines Resonanzdurchgangs die Meßpunkte oft nur in der Nähe derjenigen liegen, welche die Halbwertsbreite bestimmen, und $\Delta \omega_H$ somit nicht unmittelbar

gemessen wird, wurde für solche Meßpunkte $\left(\frac{1}{T}\right)^2$ für kleine Hochfrequenzfeldstärken aus (3) entwickelt:

$$\left(\frac{1}{T}\right)^2 = \frac{(\omega_2 - \omega_1)^2}{2(B_1 + B_2)} - \frac{B_1 D_1 + B_2 D_2}{B_1 + B_2} (\gamma H_1)^2 \quad (5)$$

ω_1 und ω_2 sind hierbei die Frequenzen der Meßpunkte in der Nähe der Halbwertsbreite auf beiden Seiten des Maximums. Für diese beiden Meßpunkte P_i mit $i = 1, 2$ ergeben sich B_i und D_i aus den relativen Signalamplituden

$R_i = \frac{S_i}{S_0}$ (S_0 = Signalthöhe im Maximum) zu

$$B_i = \frac{1 - R_i}{R_i}, \quad D_i = \frac{16 - 3 R_i}{4 - 3 R_i}$$

Für $R_1 = R_2 = 0,5$ folgt aus (5) die bei Bitter und Brossel³⁾ angegebene Formel (4). Da in der angewandten Näherung die Korrektur um so geringer ist, je näher die Punkte an der Halbwertsbreite liegen, wurden bei der Auswertung nur Punkte mit R_i zwischen 0,4 und 0,6 verwendet.

In den beschriebenen Experimenten wurde für H_1 kein rotierendes, sondern ein lineares magnetisches Wechselfeld verwendet. Die hieraus resultierende Korrektur für die Übergangswahrscheinlichkeit $P(1, 0, \pm 1, t)$, auf die von Bloch und Siegert⁴⁾ hingewiesen wurde, liegt innerhalb der Fehler der Messungen und wurde bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Da bei den Messungen H_1 nur bis auf einen konstanten Proportionalitätsfaktor c bestimmt wurde, ist in der zur Auswertung verwendeten Formel (5) die magnetische Hochfrequenzfeldstärke H_1 durch $c H_1'$ zu ersetzen, wobei H_1' die gemessene relative Hochfrequenzfeldstärke beschreibt. Aus den Daten

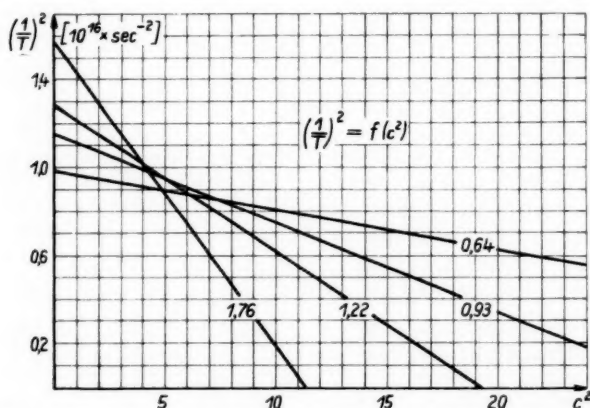


Abb. 4. Verlauf der Abhängigkeit des Quadrats der reziproken mittleren Lebensdauer von dem Quadrat des bei der Messung der magnetischen Hochfrequenzfeldstärke unbekannten Proportionalitätsfaktors c . Als Parameter ist die relative Hochfrequenzfeldstärke angeschrieben

⁴⁾ F. Bloch u. A. Siegert, Physic. Rev. **57**, 522 (1940). Siehe auch J.-M. Winter, Thèses, Faculté des Sciences de L'Université de Paris (1958).

der Punkte in der Nähe der Halbwertsbreite und der Amplitude im Maximum der Resonanzkurve ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den unbekannten Größen $\left(\frac{1}{T}\right)^2$ und c^2 , der sich graphisch als Gerade darstellt. Bei der Berechnung einer Geraden wurde der Mittelwert gleichliegender Meßpunkte aus vier unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Resonanzkurven verwendet. Die bei einem Resonanzdurchgang benutzten Änderungen des statischen Magnetfelds ($H_i - H_0$) wurden in Frequenzänderungen ($\omega_i - \omega_0$) umgerechnet. Abb. 4 stellt eine Anzahl solcher Geraden dar, wobei die relative Hochfrequenzfeldstärke H'_1 als Parameter angeschrieben ist. Je größer H'_1 ist, desto steiler sind die Geraden. Ihre Schnittpunkte ergeben jeweils einen Meßwert für $\left(\frac{1}{T}\right)^2$ und c^2 . Während bei Temperaturen unterhalb 350°C die für $\left(\frac{1}{T}\right)^2$ gefundenen Werte innerhalb der Meßgenauigkeit dieselben blieben,

ergaben sich bei Temperaturen über 400°C für $\left(\frac{1}{T}\right)^2$ etwas kleinere Werte⁵⁾.

Die Größe der mit der Lamorpräzession von J um H_0 im gleichen Sinne umlaufenden Komponente H_1 des linearen magnetischen Wechselfelds konnte mit Hilfe des aus Abb. 4 bestimmten Proportionalitätsfaktors $c \approx 2,3$ ermittelt werden. Für die dort eingezeichneten vier Geraden berechnen sich danach für H_1 die Werte 1,5; 2,2; 2,8 und 4,0 Oe.

Aus den verschiedenen Messungen wurde die mittlere Lebensdauer des 6^1P_1 -Terms des Barium-I-Spektrums zu

$$T = [1,04 \pm 0,05] \cdot 10^{-8} \text{ sec}$$

bestimmt. Dieser Wert entspricht einer optischen Oszillatorenstärke für die Resonanzlinie bei $\lambda = 5535 \text{ \AA}$ ($6^1S_0 - 6^1P_1$) von

$$f = [1,32 \pm 0,06].$$

In den Ergebnissen ist jeweils der dreifache mittlere quadratische Fehler angegeben.

Ein Einfluß der ungeraden, im natürlichen Isotopengemisch zu etwa 18% vorhandenen Bariumisotope auf den gemessenen Wert der mittleren Lebensdauer wurde abgeschätzt. Wegen der Hyperfeinstrukturaufspaltung und der Zeemanaufspaltung der Hyperfeinstruktur ist nur ein kleines Signal zu erwarten, das sich über einen größeren Frequenzbereich erstreckt. Im Fehler wurde deshalb ein konstanter Untergrund, herrührend von den ungeraden Bariumisotopen, mit + 2% berücksichtigt.

Die optische Oszillatorenstärke der Bariumresonanzlinie $\lambda = 5535 \text{ \AA}$ wurde schon früher von Wessel⁶⁾ unter Verwendung eines Atomstrahls als Absorber mit dem Resultat $f = 1,80 \pm 0,25$ untersucht. Die Bestimmung der Atomstrahllichte mit einer elektrischen Waage war jedoch nicht ganz sicher, da der Oxydationsgrad des am Auffänger aufgedampften Bariums nicht bekannt war. Augenscheinlich ist die dort gemachte Annahme völliger Oxydation

⁵⁾ Ein solcher Effekt wurde von J. P. Barrat bei der Untersuchung des 6^3P_1 -Terms im Hg I-Spektrum beobachtet, vgl.: J. P. Barrat, C. R. Acad. Sci. Paris **244**, 2785 (1957).

⁶⁾ G. Wessel, Z. Physik **126**, 440 (1949); H. Kopfermann u. G. Wessel, Z. Physik **130**, 100 (1951).

nicht erfüllt. Unter der Voraussetzung einer nur geringen Oxydation ergibt sich ein kleinerer f -Wert, der mit seinen Fehlergrenzen den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Wert nahezu berührt.

Zum g_J -Faktor des 6^1P_1 -Terms

Zur genauen Bestimmung des Maximums der Bariumresonanz am 6^1P_1 -Term wurden nur Kurven herangezogen, die bei Feldstärken von etwa 1,5 Oe aufgenommen worden waren. Eine Verschiebung des Maximums durch das verwendete Hochfrequenzfeld konnte bei Messungen bis zu 3 Oe wegen der Meßfehler nicht beobachtet werden und blieb deshalb unberücksichtigt. Unter Verwendung des von Bitter und Brossel³⁾ gemessenen g_J -Faktors des 6^3P_1 -Terms des Quecksilbers wurde durch ein Doppelresonanzexperiment am 6^3P_1 -Term des Quecksilbers das statische Magnetfeld mit einer Genauigkeit von $2^0/_{00}$ geeicht. Aus der Resonanzfrequenz für den 6^1P_1 -Term des Bariums läßt sich bei den beschriebenen Messungen der g_J -Faktor zu

$$g_J = 1,025 \pm 0,008$$

abschätzen.

Die Aufspaltung des 6^1P_1 -Terms des Barium-I-Spektrums wurde von B. E. Moore⁷⁾ mit optischen Methoden untersucht. Nach diesen Messungen gibt C. E. Moore⁸⁾ den g_J -Faktor mit 1,02 ohne Fehlergrenzen an.

Herrn Professor Dr. H. Kopfermann danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen.

⁷⁾ B. E. Moore, Ann. Physik **25**, 309 (1908).

⁸⁾ C. E. Moore, Atomic Energy Levels, Vol. III, 131 (1958).

Heidelberg, I. Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1960.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. G. Richter, Zeuthen-Miersdorf, Platanenallee 6; für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51. Z. Z. gilt Anzeigenpreislite 4. Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B, Fernruf: 27 681, 27 682. ZLN 5066

Printed in Germany

Druck: Paul Dünhaupt, Köthen (IV/5/1) L 233/60

Das Zeit-Problem

Bericht über die Jahresversammlung der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina, 9.—12. Mai in Halle (Saale)

Zehn Vorträge sowie Ansprachen und 22 Biographien von Inhabern der Cothenius-, Carus- und Schleiden-Medaille und der Darwin-Plakette 1959.

Zusammengestellt
von Rudolph Zaunick

313 Seiten mit 21 Bildnissen, 94 Abbildungen und 19 Tabellen im Text. 4°. DM 15,40

(Bildet: NOVA ACTA LEOPOLDINA Abhandlungen der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina, Halle (Saale) Neue Folge, Band 21 (1959) Nr. 143)

Der Bericht bringt alle auf der Jahresversammlung gehaltenen Ansprachen sowie zehn Vorträge, ferner 22 Biobibliographien der Empfänger der 1959 verliehenen Medaillen und der Darwin-Plakette, beginnend mit G. von Hevesy und P. L. Kapitza, endend mit Albert Frey-Wyssling.

JOHANN AMBROSIOUS BARTH
VERLAG/LEIPZIG

Kalorimeter

nach Berthelot-Mahler-Köcker für die Heizwertbestimmung fester und flüssiger Brennstoffe.



Ölprüfgeräte

Viskosimeter, Flammpunktprüfer.

Laborgeräte

Destillationsapparate, Apparate zur Bestimmung des Erweichungs- bzw. Erstarrungspunktes, Wasser- und Sandbäder.

Fraktionssammler

VEB (K) Apparatebau
Potsdam-Babelsberg
Gartenstr. 2/10

Einführung in die Theorie der Elektronenoptik

Von Prof. Dr. phil. JOHANNES PICHT

o. Prof. für theoretische Physik und Optik, Pädagogische Hochschule Potsdam-Sanssouci (früher Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg)

2., erweiterte Auflage

VIII, 274 Seiten mit 70 Abbildungen im Text. 1957. gr. 8°.

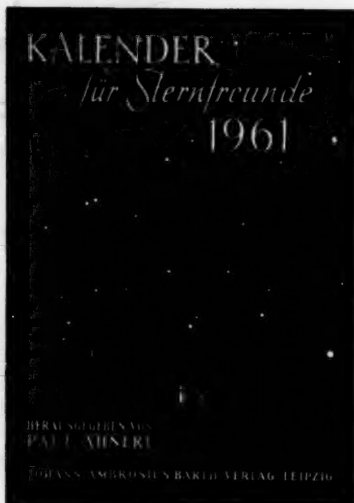
DM 29,20, Leinen 31,—

Über die erste im Jahre 1939 erschienene Auflage des Buches schrieb Professor Dr. Brüche in der „Elektrotechnischen Zeitschrift“:

„Eine mit großer Sachkenntnis geschriebene Einführung in die Theorie, die durch ihr hohes Niveau und durch die klare Darstellung dem Theoretiker ein schnelles und tiefes Eindringen in die Grundlagen und den mathematischen Apparat der geometrischen Elektronenoptik ermöglicht. Das Buch kann jedem, der sich ernstlich mit der Elektronenoptik befassen will, aufs wärmste empfohlen werden.“

Die neue Auflage ist auf den neuesten Stand der Wissenschaft gebracht worden, wodurch sich eine Erweiterung des Umfanges ergab. Der Verfasser war bemüht, den Charakter einer Einführung in das Gebiet zu wahren, insbesondere die mathematischen und gedanklichen Überlegungen soweit durchzuführen wie dies zum ausreichenden Verständnis der theoretischen Zusammenhänge erforderlich schien.

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG



Kalender für Sternfreunde 1961

herausgegeben von Dr. PAUL AHNERT
Sternwarte Sonneberg/Thüringen
192 Seiten mit 48 Abbildungen im Text,
1961. 8°. DM 4,—

Der Kalender enthält zahlreiche interessante Beiträge, u. a.: Seit November 1959 gestartete künstliche Erdtrabanten / Raumschiff 2 (UdSSR) und Echo I (USA) / Die ersten Aufnahmen von der Rückseite des Mondes / Sonnenaufnahmen aus der Stratosphäre / Das Problem des Lebens im Universum und die Art und Weise der Sternentstehung / Die optischen Eigenschaften und Leistungen des Fernrohrs.

In der Ausgabe 1961 sind zur Entlastung die Listen von Beobachtungsobjekten, die Tabellen für die Julianischen Daten, für die Umrechnung der Sonnen- in Sternzeiten u. ä., die Angaben über die Planeten und die astronomischen Konstanten herausgenommen und in nachstehend angezeigtem Buch veröffentlicht worden.

Beobachtungsobjekte für Liebhaber- astronomen

von Dr. PAUL AHNERT
Sternwarte Sonneberg/Thüringen

104 Seiten mit Hilfstafeln, Sternkarten und
19 Abbildungen im Text. 1961. 8°.
Etwa DM 4,—

Erscheint im Februar 1961

Die vorliegende Sammlung von Beobachtungsobjekten ist für die Benutzung neben dem „Kalender für Sternfreunde“ gedacht. Nach einem einführenden Aufsatz über das Fernrohr des Liebhaberastronomen, in dem ein Überblick über Bauart und Leistung gegeben wird, folgen alle jährlich in gleicher Form erforderlichen Angaben. Einige weitere Tafeln, die für fortgeschrittene Beobachter und den Astronomieunterricht von Interesse sind (Präzession, Refraktion, Extinktion, Zonenzeiten) sind zusätzlich aufgenommen. Außerdem enthält das Buch die Sternkarten, die früher im Kalender erschienen. Eine Übersichtskarte für den Mond und ein Nomogramm für Gestirnhöhen bilden den Abschluß.



JOHANN AMBROSIIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG